

# Über Halogenpyrazolone-(5)

Eugen Wagner



Über-Halogenpyrazolone-(5)

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München



vorgelegt

von

Eugen Wagner

aus

München

---

November 1957

Ueber die Bedeutung der (2)

Lehrstuhl für Zoologie

von

Lehrstuhl für Zoologie

der

Universität zu Köln

der

Lehrstuhl für Zoologie

Lehrstuhl für Zoologie

Lehrstuhl für Zoologie

von

Lehrstuhl für Zoologie

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. R. Hüttel  
2. Prof. Dr. R. Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung: **18. Dez. 1957**

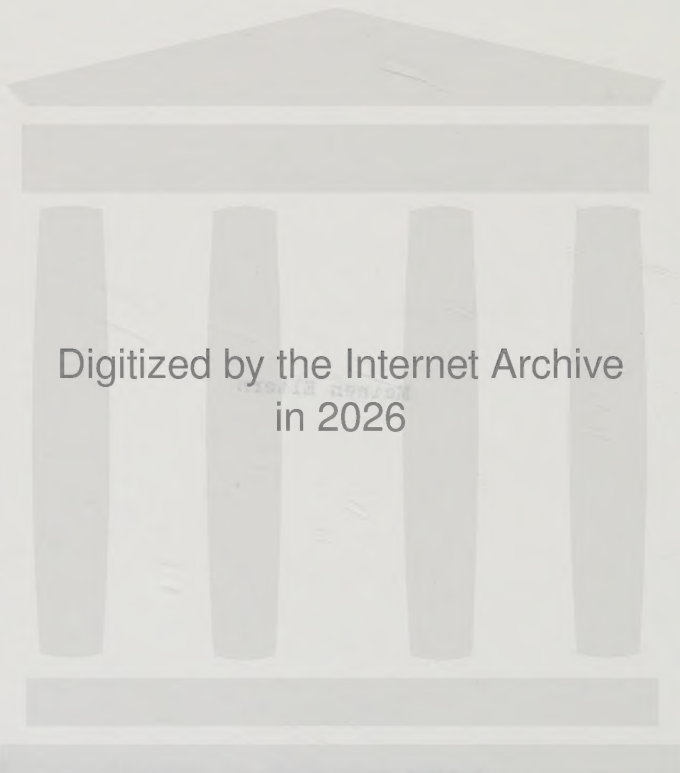
November 1957

Herrn Prof. Dr. E. Nützel dankt ich für die Überlassung  
des Themas.

Für die in seinem Laboratorium stets angenehme Arbeits-  
möglichkeit und für die mir bei der Durchführung dieser  
Arbeit erwiesene Hilfe schulde ich besonderen Dank.

Auch Herrn Prof. Dr. H. Nulzen, dem Direktor des  
Organischen Institutes, bin ich zu Dank verpflichtet.

Meinen Eltern



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

Herrn Prof.Dr.R.Hüttel danke ich für die Überlassung des Themas.

Für die in seinem Laboratorium stets angenehme Arbeitsmöglichkeit und für die mir bei der Durchführung dieser Arbeit erwiesene Hilfe schulde ich besonderen Dank.

Auch Herrn Prof.Dr.R.Huisgen, dem Direktor des Organischen Institutes, bin ich zu Dank verpflichtet.

|                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------|----|
| 1-Brom-4-äthylpyrazolon-(5)                                       | 27 |
| Halogenierungs- und Alkylierungsversuche des 3-Äthylpyrazolon-(5) | 28 |
| 1-Brom-3,4,4-trimethylpyrazolon-(5)                               | 30 |
| Halogenierung von 1-Alkyl- und 1-Alkylpyrazolon-(5)               | 32 |

EXPERIMENTELLER TEIL

|                                                                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1-Brom-3,4-dimethylpyrazolon-(5)                                                                                   | 35 |
| 1-Chlor-3,4-dimethylpyrazolon-(5)                                                                                  | 36 |
| 1-Alkyl-3,4-dimethylpyrazolon-(5)                                                                                  | 41 |
| Kondensationsversuche von 3,4-Diacetylpyrazolon-(5) und 3-Äthylpyrazolon-(5) mit Acetonoxazol und Methylacetoxazol | 44 |
| 1-Brom-4-äthylpyrazolon-(5)                                                                                        | 45 |
| 1-Chlor-4-äthylpyrazolon-(5)                                                                                       | 46 |
| 3-Äthyl-4-brompyrazolon-(5)                                                                                        | 50 |
| 1,4-Dibrom-3-äthylpyrazolon-(5)                                                                                    | 50 |
| 3-Methyl-4-chlorpyrazolon-(5)                                                                                      | 51 |
| 1,4-Dichlor-3-äthylpyrazolon-(5)                                                                                   | 51 |
| 3,4,4-Triäthylpyrazolon-(5) und sein Monoderivat                                                                   | 54 |
| 1,3-Dimethylpyrazolon-(5) und sein Monoderivat                                                                     | 56 |
| 1,3,4-Triäthylpyrazolon-(5)                                                                                        | 57 |
| 28-Spektrum                                                                                                        | 58 |
| 18-Spektrum                                                                                                        | 58 |
| Literaturverzeichnis                                                                                               | 5  |



## INHALTSVERZEICHNIS

|                                                                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| EINFÜHRUNG                                                                                                                      | 1  |
| THEORETISCHER TEIL                                                                                                              |    |
| 1-Halogen-3.4-dimethylpyrazolon-(5)                                                                                             | 2  |
| a) Darstellung von 1-Brom-3.4-dimethylpyrazolon-(5)<br>und dessen Zersetzung mit Sodalösung                                     | 3  |
| b) Konstitution der Reaktionsprodukte                                                                                           | 4  |
| c) Reaktionsmechanismus der Zersetzung von 1-Brom-<br>3.4-dimethylpyrazolon-(5)                                                 | 12 |
| d) Darstellung von 1-Chlor-3.4-dimethylpyrazolon-(5)<br>und dessen Zersetzung mit Sodalösung                                    | 20 |
| 1-Halogen-4-methylpyrazolon-(5)                                                                                                 | 22 |
| Halogenderivate des 3-Methylpyrazolon-(5)                                                                                       | 25 |
| 1-Brom-3.4.4-trimethylpyrazolon-(5)                                                                                             | 30 |
| Halogenierung von 1-Alkyl- und 1-Arylpyrazolonen-(5)                                                                            | 32 |
| EXPERIMENTELLER TEIL                                                                                                            |    |
| 1-Brom-3.4-dimethylpyrazolon-(5)                                                                                                | 34 |
| 1-Chlor-3.4-dimethylpyrazolon-(5)                                                                                               | 38 |
| 1-Acetyl-3.4-dimethylpyrazolon-(5)                                                                                              | 41 |
| Kondensationsversuche von 3.4-Dimethylpyrazolon-(5)<br>und 3-Methylpyrazolon-(5) mit Acetessigester und<br>Methylacetessigester | 41 |
| 1-Brom-4-methylpyrazolon-(5)                                                                                                    | 43 |
| 1-Chlor-4-methylpyrazolon-(5)                                                                                                   | 48 |
| 3-Methyl-4-brompyrazolon-(5)                                                                                                    | 50 |
| 1.4-Dibrom-3-methylpyrazolon-(5)                                                                                                | 50 |
| 3-Methyl-4-chlorpyrazolon-(5)                                                                                                   | 52 |
| 1.4-Dichlor-3-methylpyrazolon-(5)                                                                                               | 52 |
| 3.4.4-Trimethylpyrazolon-(5) und sein Bromderivat                                                                               | 54 |
| 1.3-Dimethylpyrazolon-(5) und sein Bromderivat                                                                                  | 56 |
| 1.3.4-Trimethylpyrazolon-(5)                                                                                                    | 57 |
| UV-Spektren                                                                                                                     | 59 |
| IR-Spektren                                                                                                                     | 65 |
| Literaturhinweise                                                                                                               | 5  |



## E I N F Ü H R U N G

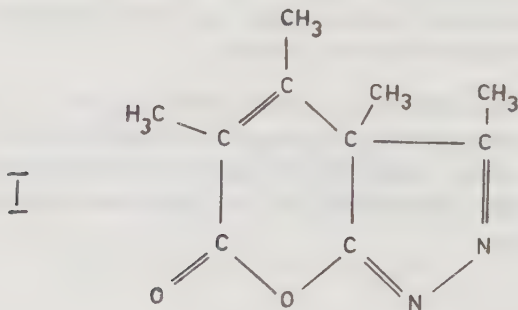
In der Reihe der heterocyclischen Verbindungen kommt den Pyrazolonen infolge ihrer mannigfachen Anwendung besondere Bedeutung zu. So haben einerseits das Antipyrin und das Pyramidon als Antipyretika Eingang in die Pharmazie gefunden, andererseits stellen Pyrazolone wichtige Kupplungskomponenten für Azofarbstoffe dar. Während die am Stickstoff substituierten Pyrazolone eingehend untersucht worden sind, ist über Pyrazolone mit freier NH-Gruppe weniger bekannt.

Die folgende Arbeit soll einen Einblick geben in die Reaktionsweise der am Stickstoff unsubstituierten Pyrazolone mit elementarem Halogen und behandelt ferner die alkalische Zersetzung der so erhaltenen Halogenpyrazolone.

# THEORETISCHER TEIL

## 3.4-DIMETHYLPYRAZOLON - (5)

Bei der Umsetzung von 3.4-Dimethylpyrazol in alkalischer Lösung mit überschüssigem Hypobromit <sup>1)</sup> wurde neben anderen Produkten eine neutrale Substanz vom Schmelzpunkt 175° erhalten, die überraschenderweise sauerstoffhaltig ist und die Zusammensetzung C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> besitzt. G. Welzel <sup>2)</sup> hat die Identität dieser Verbindung mit einer Substanz erkannt, die beim gemeinsamen Erhitzen von 3.4-Dimethylpyrazolon-(5) und α-Methylacetessigester im Bombenrohr <sup>3)</sup> entsteht und für die die Struktur I (α-Methyl-β[5-hydroxy-3.4-dimethylpyrazolenyl-(4)]-crotonsäurelacton) bewiesen worden ist.

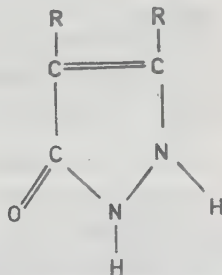
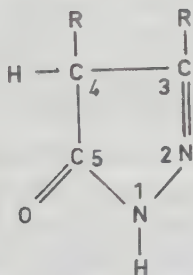
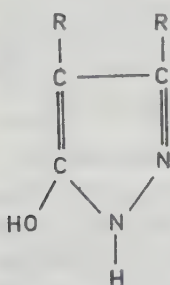


Nimmt man an, daß die erste Stufe zur Bildung dieser Substanz aus 3.4-Dimethylpyrazol in der Oxydation zum 3.4-Dimethylpyrazolon-(5) besteht, eine Reaktion, die

in der schon lange bekannten Überführung von Chinolin in Carbostryl ihr Vorbild hat, so muß der mit einem teilweisen Abbau des Heterocyclus verbundene weitere Verlauf der Umsetzung in der Einwirkung von Brom und Alkali auf das 3.4-Dimethylpyrazolon-(5) bestehen. Wir haben deshalb durch Bromieren in Chloroform das Bromderivat des 3.4-Dimethylpyrazolon-(5) hergestellt und dieses mit Sodalösung behandelt <sup>4)</sup>.

# 1-Brom-3.4-dimethylpyrazolon-(5)

Betrachtet man das 3.4-Dimethylpyrazolon-(5) in Bezug auf die Substituierbarkeit seiner H-Atome, so ist zu berücksichtigen, daß mindestens formal die Substanz im Sinne der drei folgenden Formeln zu reagieren vermag:



Demgemäß sind für einen eintretenden elektrophilen Substituenten die folgenden vier Bindungsstellen möglich:

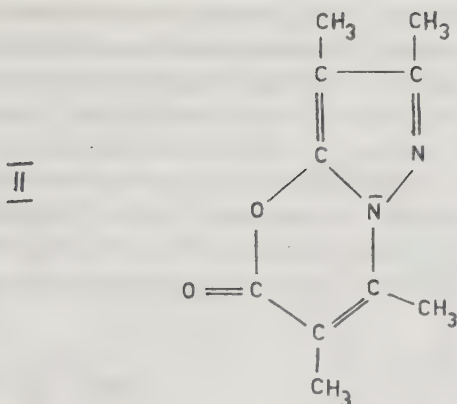
1. Das Stickstoffatom 1
2. das Kohlenstoffatom 4
3. das Sauerstoffatom
4. das Stickstoffatom 2

Bromiert man nun das 3.4-Dimethylpyrazolon-(5) in einer siedenden Suspension, so läßt sich lediglich ein Äquivalent Halogen in das Molekül einführen und es erhebt sich somit die Frage, welches der H-Atome dabei ersetzt wurde.

Einen Hinweis auf die Stellung des Broms im Brom-3.4-dimethylpyrazolon-(5) ergab die alkalische Zersetzung mit Sodalösung:

Schon bei Zimmertemperatur tritt unter Stickstoffentwicklung intensive Gelbfärbung ein. Nach Beendigung der Reaktion lassen sich aus der gelben, grün fluoreszierenden Lösung farblose Kristalle abfiltrieren, die mit (I) identisch sind. Aus der fluoreszierenden Lösung können durch Ausschütteln mit Chloroform und anschließender fraktionierter Fällung mit Petroläther zunächst eine gelbe, mit (I) isomere Substanz (II) und dann eine farblose Substanz (III) von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{14}O_2N_4$  gewonnen werden. (III) muß, nach der Analyse zu schließen, durch Zusammenlagerung von zwei Molekeln Pyrazolon unter Austritt von zwei Wasserstoffatomen entstanden sein.

(II) ist eine gelbe Substanz, die sich in Wasser mit grüner, in polaren organischen Lösungsmitteln mit blauer Fluoreszenz löst. Da durch gelindes Erwärmen mit 2n-Kalilauge eine Lactonspaltung, kenntlich durch vollkommene Entfärbung der erst grün fluoreszierenden Lösung, eintritt und das Lacton durch Neutralisieren mit Salzsäure wieder gebildet werden kann, ergibt sich für die Substanz (II) die Formel eines  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ [5-hydroxy-3.4-dimethylpyrazolyl-(1)]-crotonsäurelactons.

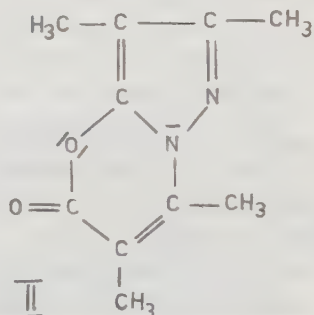
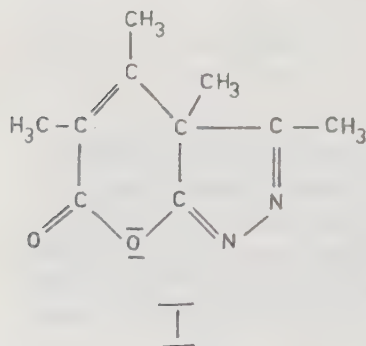


Daß der bei ihrer Bildung neu eingetretene Substituent ( $\alpha$ -Methylacetessigsäure) an einem Stickstoffatom des Kerns sitzt, geht daraus hervor, daß (II) beim Behandeln mit Schwefliger Säure 3.4-Dimethylpyrazolon-(5) liefert. Da eine Verknüpfungsmöglichkeit am N-Atom 2 ausscheidet wegen der Lactonisierung mit der Carbonylgruppe, kommt nur das N-Atom 1 in Frage.

In <sup>4</sup>Übereinstimmung mit diesen Formeln (I) und (II) stehen noch folgende chemische und spektrale Eigenschaften: Während (II) infolge der Enaminstruktur durch Schwefelige Säure gespalten wird, verläuft der Versuch, (I) mit den gleichen Mitteln zu spalten, negativ. Erst mit halbkonzentrierter Schwefelsäure tritt eine Aufspaltung ein <sup>2)</sup>.

Entsprechend der Tatsache, daß in (I) und (II) die Carbonylgruppe verschlossen ist, geben diese beiden Substanzen keine Eisenchloridreaktion.

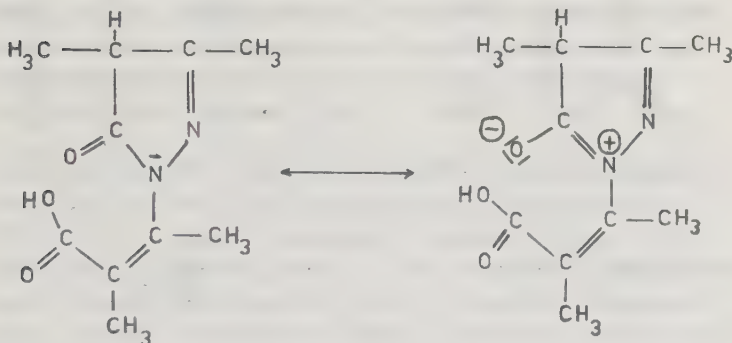
Vergleicht man die UV-Spektren von (I) (Abb.S.61), (II) (Abb.S.62) und 3.4-Dimethylpyrazolon-(5) (Abb.S.60), so fällt die Verschiebung der Absorptionsmaxima von (I) und (II) nach längeren Wellenlängen hin auf. Dies ist leicht erklärlich, da bei (I) die  $\pi$ -Elektronen des Lactonringes über die einsamen Elektronenpaare des Sauerstoffs mit dem Pyrazolonkern in Resonanz treten. Lediglich das quarternäre C-Atom 4 unterbricht eine durchgehende Konjugation. Wird der Lactonring aufgespalten, so wird auch



die Resonanzmöglichkeit der  $\pi$ -Elektronen des Acrylsäurerestes mit denen des Pyrazolonkernes aufgehoben und wir erhalten wieder ein dem Pyrazolon analoges Kurvenbild.

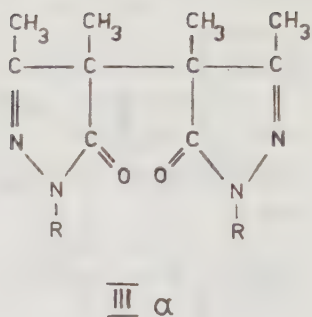
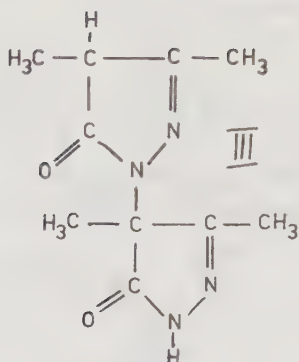
Bei (II) sind die  $\pi$ -Elektronen über die freien Elektronenpaare des Lactonsauerstoffs und des N-Atom 1 mit dem Pyrazolonkern gekoppelt. Es zeigt deshalb auch die größte Verschiebung des Absorptionsmaximums in Richtung der längeren Wellen. Spaltet man dieses Lacton auf, so verlagert sich das Absorptionsmaximum wieder nach den

kurzen Wellenlängen der Pyrazolone. Daß der Acrylsäurerest nach Aufspaltung des Lactonringes keinen erheblichen Einfluß auf die Lichtabsorption nimmt, ist verständlich, da das freie Elektronenpaar des Stickstoffs infolge Carbonamidmesomerie zu stark gebunden ist.

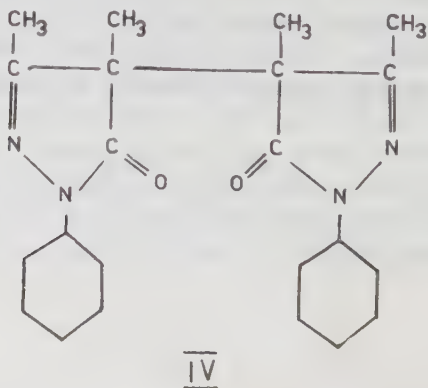


Aus den IR-Spektren von (I) (Abb.S.67) und (II) (Abb.S.67) ist ersichtlich, daß in beiden Substanzen keine NH-Gruppen mehr vorhanden sind, da die für diese Gruppe charakteristische Bande bei  $3\mu$  fehlt. Die bei  $5,90\mu$  bzw.  $5,80\mu$  liegende Carbonylbande ist völlig ungestört und rührt vom Lactoncarbonyl her.

Versucht man für die zwei Pyrazolonkerne enthaltende Substanz (III) eine Strukturformel aufzustellen, so sind, da eine NN-Verknüpfung zweier Pyrazolonkerne unwahrscheinlich ist, in erster Linie folgende Formeln zu berücksichtigen:



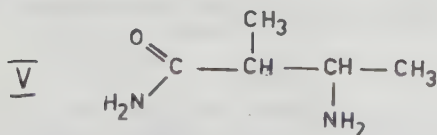
Verbindungen des Formeltyps IIIa) sind schon lange bekannt: So konnte z.B. 1-Phenyl-3,4-dimethylpyrazolon-(5) in das 1,1'-Diphenyl-5,5'-dioxo-3,4,3'.4'-tetramethyldipyrazolinyl-(4,4') (IV) übergeführt werden mit Salpetriger Säure oder mit Eisen-III-chlorid (L.Knorr), mit Chromsäure oder durch anodische Oxydation <sup>5)</sup>, durch Autoxydation <sup>6)</sup> und durch Umsatz mit 1-Phenyl-3,4-dimethyl-4-brom-pyrazolon-(5) <sup>7)</sup>.



In allen diesen Fällen ist jedoch der Stickstoff durch den Phenylkern belegt, sodaß in diesen Fällen die Entstehung des Formeltyps (III) unmöglich ist. Wir konnten das 3.4-Dimethylpyrazolon-(5) auch mit Salpetriger Säure in das "Bispyrazolon" überführen. In diesem Falle aber ist der Stickstoff nicht belegt, sodaß auch mit einer Verknüpfung an dieser Stelle gemäß Formelvor-schlag (III) zu rechnen ist.

Die Tatsache, daß sich unsere Substanz mit Schwefeliger Säure in zwei Mol 3.4-Dimethylpyrazolon-(5) spalten läßt und sich somit analog der Substanz (II) verhält, führt zu der Ansicht, daß es sich um eine CN-Verknüpfung gemäß Formel (III) handeln muß. (I) und (IV) dagegen sind, wie wir festgestellt haben, auf diese Weise nicht spaltbar.

Hydriert man (III) mit Raney-Nickel unter Druck, so erhält man neben 3.4-Dimethylpyrazolon-(5) das  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -aminobutyrylamid (V), welches wegen seiner Hygroskopizität als Benzoylverbindung zur Analyse gebracht wurde. Es muß entstanden sein durch Spaltung von (III) an der CN-Brückenbindung und Aufhydrierung des Pyrazolonringes an der NN-Bindung <sup>8)</sup>.



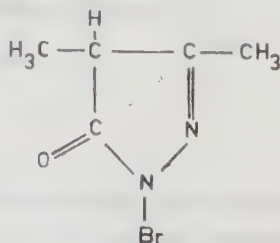
Auch die spektralen Eigenschaften unserer Substanz stimmen mit der Formel (III) (5.5'-Dioxo-3.4.3'4'-tetramethyl-dipyrazolinyl-(1.4')) überein:

Das UV-Spektrum (Abb.S.60) zeigt im wesentlichen die Charakteristik der Pyrazolone, da die  $\pi$ -Elektronensysteme der beiden Pyrazolonkerne vollkommen voneinander getrennt sind.

Das IR-Spektrum von (III) (Abb.S.67) steht mit der vorgeschlagenen Formel ebenfalls im Einklang: Im Gegensatz zum Spektrum des 3.4-Dimethylpyrazolon-(5) mit der durch die Assoziation verursachten Verbreiterung und Verschiebung der NH-Bande liegt hier die Absorption bei  $3,12\mu$ , also an der gleichen Stelle wie beim 3.4.4-Tri-methylpyrazolon-(5) (Abb.S.72), sodaß der Schluß berechtigt ist, daß in (III) der NH-tragende Pyrazolonkern in der 4-Stellung disubstituiert ist. Auch der andere Pyrazolonring zeigt keine Assoziation, weil auch die Carbonylbande von (III) ungestört ist, genau wie im 1-Acetyl-3.4-dimethylpyrazolon-(5) (Abb.S.74), d.h. dieser zweite Ring trägt am Stickstoffatom 1 einen Substituenten.

Zurückkehrend zur Frage nach der Stellung des Broms in unserem Brom-3.4-dimethylpyrazolon-(5) können wir nun sagen, daß die bei der Behandlung mit Sodalösung erfolgende, ungewöhnlich leichte Aufspaltung des Pyrazolonringes, sowie die Natur der Reaktionsprodukte am besten dadurch zu deuten sind, daß man als Bindungsort des Halogens das N-Atom 1 annimmt, dem Bromierungsprodukt also die Formel eines 1-Brom-3.4-dimethylpyrazolon-(5) (VI) gibt.

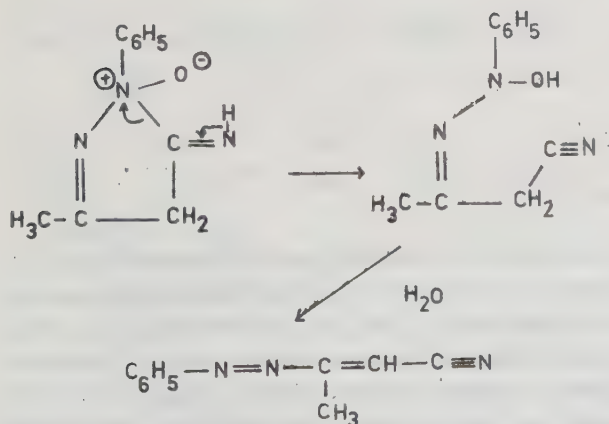
VI



Wir stehen damit im Gegensatz zu den Ausführungen E.Muckermann's <sup>18)</sup>, der dieser Verbindung die Formel eines 3.4-Dimethyl-4-brompyrazolon-(5) gab, ohne jedoch einen Beweis hierfür zu bringen.

Die leichte Aufspaltbarkeit steht in Analogie zur Halospaltung, die ebenfalls auf die Anhäufung mehrerer elektronegativer Atome in der Nachbarschaft zur Carbonylgruppe zurückzuführen ist.

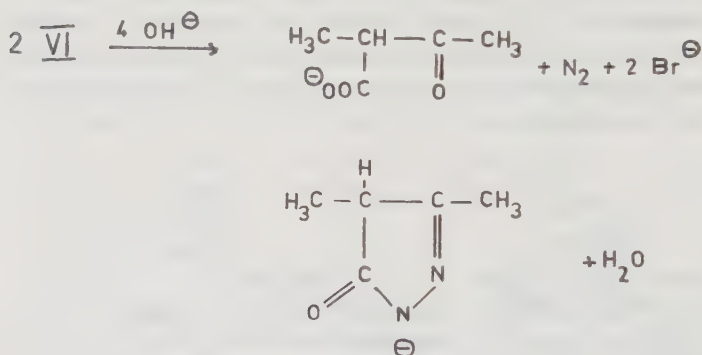
Ein näher verwandtes Beispiel aus der Pyrazolchemie ist die Aufspaltung von 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol zu 3-Phenylazocrotonsäurenitril (dem "Azipyrazol" von A.Michaelis <sup>9)</sup>). Diese Aufspaltung, die durch Einwirkung von Wasserstoffperoxyd in Essigsäure erfolgt, verläuft nach S.Searles jr. und W.R.Hine jr. <sup>10)</sup> über das Aminoxyd des Pyrazols.



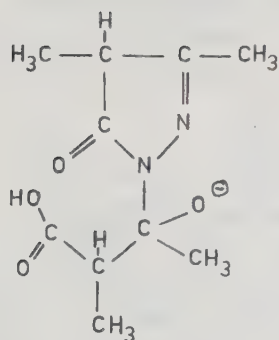
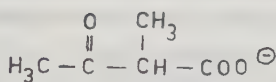
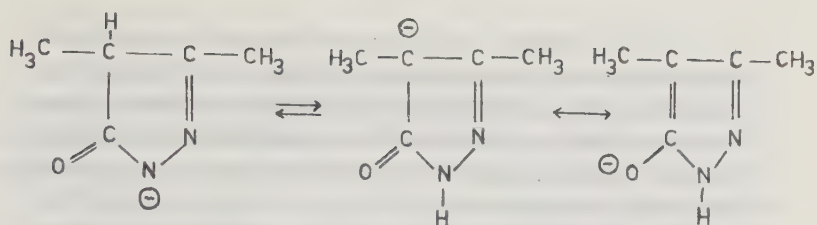
Hier verläuft wegen des positiven Stickstoffatoms die Aufspaltung spontan, während in unserem Falle Soda notwendig ist.

Mit der vorgeschlagenen Formel (VI) läßt sich die Bildung der Reaktionsprodukte (I) - (III) zwanglos deuten.

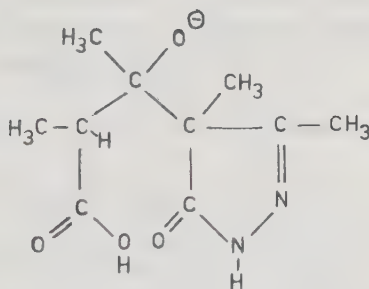
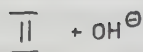
Nach der hydrolytischen Aufspaltung der Carbonamidbindung wird das gebildete Hydrazinderivat durch weiteres  $\text{Br}^{\oplus}$  sofort weiter oxydiert zu  $\text{N}_2$ . Das hierzu benötigte  $\text{Br}^{\ominus}$  wird weiterem Brompyrazolon entnommen, so daß im Endeffekt 2 Mol (VI) nach der folgenden Summengleichung reagieren:



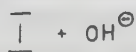
Während ein Molekel in  $\alpha$ -Methylacetessigsäureanion übergeht, tritt die zweite nach ihrer Entbromierung als 3.4-Dimethylpyrazolon-(5) bzw. als dessen Anion in Erscheinung. Dieses Anion kann sein nucleophiles Zentrum auch am C-Atom 4 oder am Sauerstoffatom tragen. Es kann sowohl mit dem N-Atom 1 als auch mit dem C-Atom 4 das Methylacetessigsäureanion am Carbonylkohlenstoff nucleophil angreifen und so zur Bildung der beiden Substanzen (I) und (II) führen.



- H<sub>2</sub>O

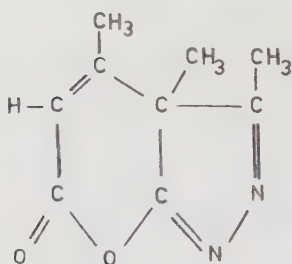


- H<sub>2</sub>O

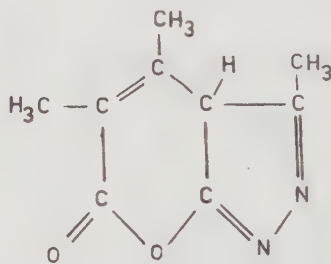


Die schon erwähnte, im neutralen Medium durchgeführte, Kondensation von Methylacetessigester mit 3.4-Dimethylpyrazolon-(5) im Bombenrohr <sup>3)</sup> paßt sich diesem Schema umso leichter ein, als wir bei einer Nacharbeitung feststellen konnten, daß dabei auch die fluoreszierende Substanz (II) entsteht.

Auf Grund des angegebenen Reaktionsmechanismus sollte nun das 3.4-Dimethylpyrazolon-(5) mit  $\alpha$ -Methylacetessigester in alkalischem Milieu zu kondensieren sein. Es war jedoch nicht möglich, eine der Substanzen (I) oder (II) zu isolieren. Dagegen konnte sowohl 3.4-Dimethylpyrazolon-(5) mit Acetessigester als auch 3-Methylpyrazolon-(5) mit Methylacetessigester zu den entsprechenden Verbindungen A und B kondensiert werden.



A



B

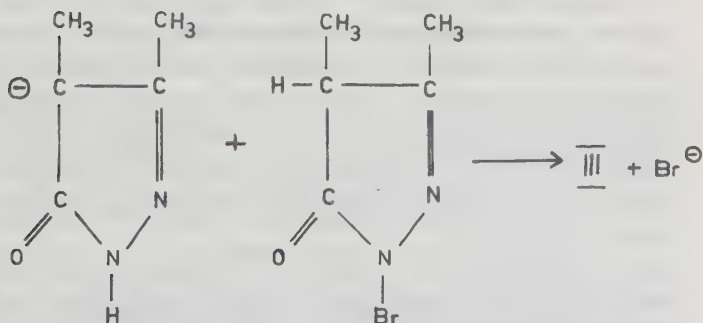
Daß die Reaktion am C-Atom 4 erfolgte, geht mit genügender Sicherheit aus den UV- und IR-Spektren hervor.

Daß die Umsetzung von Dimethylpyrazolon und Methylacetessigester unter unseren milden Bedingungen nicht, sondern nur im Bombenrohr gelingt, legt den Gedanken an eine sterische Hinderung nahe. Vielleicht tritt in unserem

Reaktionsschema die Vereinigung der Reaktionskomponente und der Methyacetessigsäure schon in einem früheren Stadium ein, sodaß die zur Überwindung der sterischen Hinderung aufzuwendende Aktivierungsenergie durch die Bildungsenergie des  $N_2$  gedeckt werden kann. Dies scheint umso mehr möglich, als der Austritt des Stickstoffs und der Eintritt des neuen Substituenten (des Pyrazolons) sich am gleichen C-Atom (im ursprünglichen Pyrazolonring als C-3 bezeichnet) vollziehen.

Im Gegensatz zur Bildung der Lactone (I) und (II) verläuft die Kondensation des 1-Brom-3.4-dimethylpyrazolon-(5) zu (III) unter Abspaltung eines Bromanions:

Kommt das durch Abgabe des Broms als Kation entstandene Pyrazolonanion in den Wirkungsbereich eines noch nicht zerlegten Brompyrazolons, so entsteht unter Abspaltung von Bromwasserstoff die Substanz (III).



Diese Reaktion ist deswegen möglich, weil die durch die Behandlung von Brompyrazolon mit Sodalösung entstandene unterbromige Säure durch Nebenreaktionen mit der intermediär entstehenden Methylacetessigsäure verbraucht wird. Es werden damit die zu den Lactonen führenden Umsetzungen verkleinert und das übrigbleibende Pyrazolonanion findet eher Gelegenheit mit Brompyrazolon gemäß obiger Gleichung zu reagieren. Diese Ansicht wird bestätigt durch die Tatsache, daß sich die Ausbeute an (III) von 13 % auf 76 % erhöht, wenn man 3.4-Dimethylpyrazolon-(5) und 1-Brom-3.4-dimethylpyrazolon-(5) im Molverhältnis 1 : 1 mit Sodalösung behandelt.

Da es bekanntlich vielfach unsicher ist, auf Grund von Umsetzungen einer Substanz auf ihre Konstitution zu schließen, haben wir uns um weitere Argumente bemüht, um die vorgeschlagene neue Formel (VI) für das Brom-3.4-dimethylpyrazolon-(5) zu stützen.

H.I.Backer und W.Meyer <sup>11)</sup> haben gefunden, daß die Einführung der Methylgruppe in die 4-Stellung die sonst leicht dort erfolgende Nitrierung und Nitrosierung der Pyrazolone unmöglich macht. Im Falle des 3.4-Dimethylpyrazolon-(5) haben sie mit  $N_2O_3$  wahrscheinlich das sehr labile 1-Nitroso-3.4-dimethylpyrazolon-(5) erhalten. In unserem Laboratorium wird diese Verbindung zur Zeit eingehend untersucht <sup>12)</sup>.

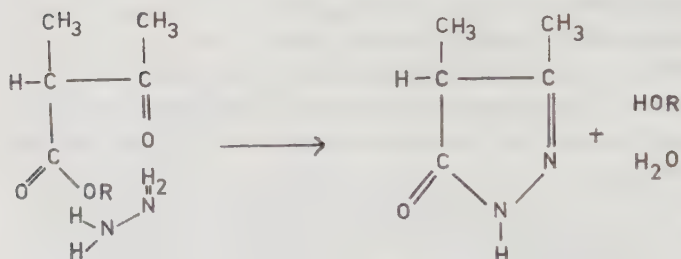
Nach P.E.Verkaide und J.Dhont <sup>13)</sup> können nur in 4-Stellung unsubstituierte Pyrazolone mit Diazoniumsalzen zu Azofarbstoffen kuppeln. 3.4-Dimethylpyrazolon-(5) hingegen liefert ein Kupplungsprodukt mit den typischen Eigenschaften einer Diazoaminoverbindung. Auch wissen wir, wie später noch gezeigt wird, daß die NH-Gruppe des 3.4.4-Trimethylpyrazolon-(5) bromierbar ist.

Die Entscheidung jedoch, daß die von uns vorgeschlagene Formel (VI) richtig ist, brachten die IR-Spektren der Pyrazolone und Brompyrazolone, die im Experimentellen Teil dieser Arbeit zusammengestellt sind:

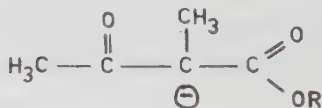
Während das IR-Spektrum des 3.4-Dimethylpyrazolon-(5) (Abb.S.66) infolge der starken Assoziation, die sich auch durch den hohen Schmelzpunkt von  $269^{\circ}$  zu erkennen gibt, eine beträchtliche Verbreiterung und Verschiebung der NH- und CO-Bande bei  $3\mu$  bzw.  $6\mu$  nach längeren Wellenlängen aufweist, ist beim 1-Brom-3.4-dimethylpyrazolon-(5) nur noch die ungestörte CO-Bande bei  $5,8\mu$  vorhanden und eine schmale Absorption bei  $3,2\mu$ , die sich aber von der NH-Bande eines nicht assoziierten Pyrazolons (z.B. des 3.4.4-Trimethylpyrazolon-(5)) in charakteristischer Weise unterscheidet. Die in Analogie zu den Spektren der Acetylenverbindungen <sup>14)</sup> mögliche Zuordnung dieser Bande zur CH-Gruppe ist nicht sicher begründet. Vielleicht ist die durch eine teilweise Enolisierung des Pyrazolons vorhandene C-OH-Gruppe für diese Bande verantwortlich, doch kommt auch dieser Deutung nur geringe Beweiskraft zu, da verschiedene Substanzen, wie z.B. die Verbindungen A und B (S.14), ebenfalls bei der gleichen Wellenlänge Absorption zeigen, obwohl hier keine C-OH-Gruppe vorhanden sein kann.

Unser Bemühen, im langwelligen Teil des Spektrums zwischen  $15\mu$  und  $20\mu$  bestimmte Banden für die NBr-Bindung aufzufinden, ist mit erheblichen Zuordnungsschwierigkeiten, die in diesem Bereich bestehen, behaftet. Wahrscheinlich ist eine Bande bei  $18\mu$  dem NBr zuzuordnen, da sie beim 1-Brom-3.4-dimethylpyrazolon-(5) und 1.4-Dibrom-3-methylpyrazolon-(5) auftritt, beim 3.4-Dimethylpyrazolon-(5) und 3-Methyl-4-brompyrazolon-(5) aber fehlt.

Für die geringe Reaktionsneigung des am C-Atom 4 stehenden Wasserstoffatoms können wir zwei Gründe anführen: Da das 3.4-Dimethylpyrazolon-(5) gemäß nachstehender Gleichung aus Methylacetessigester und Hydrazin dargestellt wird, ist der am C-Atom 4 stehende Wasserstoff

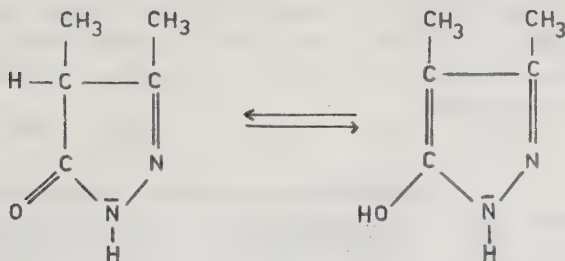


mit dem noch in  $\alpha$ -Stellung vorhandenen Wasserstoff des Methylacetessigesters zu vergleichen. Während im Acetessigester das erste H-Atom leicht durch die Methylgruppe ersetzbar ist, sind beim zweiten H-Atom wesentlich schärfere Bedingungen anzuwenden, da die Ausbildung des Anions



durch die Methylgruppe erschwert wird. So führt z.B. nur die Anwendung von Natriummethylat und Methyljodid zur Methylierung <sup>15)</sup>.

Weiter kann auf die Tatsache verwiesen werden, daß durch eine Substitution des restlichen C-4-Wasserstoffs dem 3.4-Dimethylpyrazolon-(5) die Möglichkeit genommen wird, gemäß



das aromatische Pyrazolsystem auszubilden. Das Vorhandensein dieser Oxypyrazolstruktur, die sich durch die Eisenchloridreaktion verrät, dürfte zum guten Teil für die große Stabilität des Pyrazolonsystems verantwortlich sein. Der Verzicht auf sie müßte mit einem großen Energieaufwand erkaufte werden.

Damit ist die äußerst vielverzweigte Frage der Pyrazolonstruktur angeschnitten, die hier als nur am Rande liegend nicht behandelt werden soll. Vielmehr sei auf die Literatur verwiesen <sup>16)</sup>.

1-Chlor-3.4-dimethylpyrazolon-(5)

Durch Einleiten von Chlor in eine siedende Suspension von 3.4-Dimethylpyrazolon-(5) in Chloroform erhält man das dem Bromderivat analoge 1-Chlor-3.4-dimethylpyrazolon-(5). Es entspricht im wesentlichen dem Bromderivat, lediglich die Tendenz, positives Chlor abzuspalten, ist erwartungsgemäß geringer.

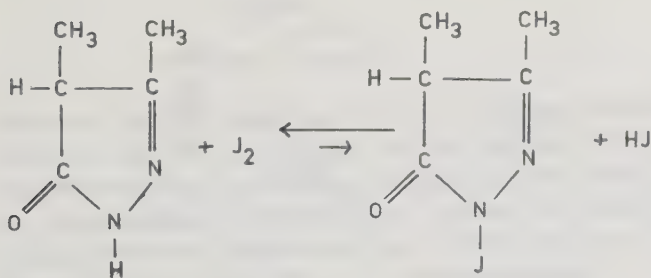
Versetzt man 1-Chlor-3.4-dimethylpyrazolon-(5) mit Soda-lösung, so entstehen wieder unter Stickstoffentwicklung die Substanzen (I), (II), (III). Die Ausbeuten sind, wie aus folgender Tabelle ersichtlich, zu Gunsten der "Bis-pyrazolone" verschoben:

| Substanz                         | Ausbeuten bei der alk. Zersetzung des |                |
|----------------------------------|---------------------------------------|----------------|
|                                  | Bromderivates                         | Chlorderivates |
| I                                | 43 %                                  | 3 %            |
| II                               | 27 %                                  | ca. 0,2 %      |
| III                              | 13 %                                  | 47 %           |
| Verlust durch<br>Nebenreaktionen | 17 %                                  | ca. 50 %       |

Die hohe Ausbeute an (III) und das geringfügige Auftreten der Substanzen (I) und (II) bei der Zersetzung des Chlorderivates ist auf den elektronegativeren Charakter des Chlors zurückzuführen, das einerseits mehr zur Abspaltung eines Chloranions und damit zur überwiegenden Bildung von (III) neigt, andererseits aber als unterchlorige Säure die intermediär entstehenden Verbindungen (z.B. Methylacetacetat) leichter oxydativ zerstört.

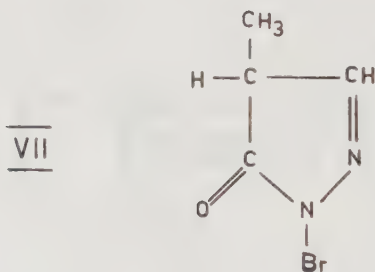
Versuche zur Darstellung des Jodderivates des 3.4-Dimethylpyrazolon-(5)

Alle Versuche, das dem Brom- und Chlorderivat analoge Jodpyrazolon darzustellen, waren erfolglos. Es konnte weder Pyrazolonsilber, noch das in Chloroform suspendierte Pyrazolon mit Jod zu einer Reaktion gebracht werden. Die Ursache dafür ist wohl darin zu suchen, daß das Gleichgewicht nachstehender Reaktion ganz auf der linken Seite liegt <sup>17)</sup>.



4-METHYLPYRAZOLON-(5)  
und seine Halogenderivate

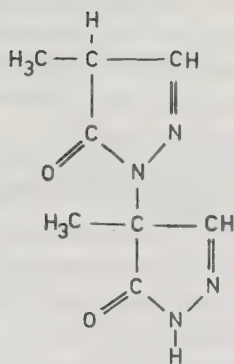
Das 4-Methylpyrazolon-(5) gleicht in seinem chemischen Verhalten weitgehend dem 3.4-Dimethylpyrazolon-(5). Es kann nur ein Äquivalent Brom in das Molekül eingeführt werden und man erhält das 1-Brom-4-methylpyrazolon-(5)(VII).



Auch dieses Bromderivat muß das Halogen am Stickstoffatom 1 tragen, wie aus den IR-Spektren (Abb.S.68) leicht ersichtlich ist.

Es ist zu erwarten, daß sich das 1-Brom-4-methylpyrazolon-(5) bei der alkalischen Zersetzung analog dem 1-Brom-3.4-dimethylpyrazolon-(5) verhält. Tatsächlich läßt sich das entsprechende "Bispyrazolon", das 5.5'-Dioxo-4.4'-dimethyl-dipyrazolinyll-(1.4') (VIII) isolieren und zwar in wesentlich besserer Ausbeute als das analoge (III) aus (VI).

VIII



Daneben läßt das charakteristische Fluoreszenzverhalten erkennen, daß auch ein wenig der dem Lacton (II) homologen fluoreszierenden Verbindung entstanden sein muß. Doch gelang die Isolierung ebensowenig wie bei dem der Substanz (I) analogen "Dihydro-  $\alpha$  -pyranderivat". Das nahezu völlige Fehlen dieser beiden Substanzen ist verständlich aus der Tatsache, daß das beim Abbau von (VII) intermediär entstehende Formylpropionat-ion sicherlich leichter Nebenreaktionen zugänglich ist als das aus (VI) sich bildende Methylacetacetat.

Durch Einleiten von Chlor in eine siedende Suspension von 4-Methylpyrazolon-(5) in Chloroform erhält man die dem Bromderivat analoge Verbindung 1-Chlor-4-methylpyrazolon-(5). Das chemische Verhalten entspricht dem des Bromderivats, nur ist auch hier -wie beim 1-Chlor-3.4-dimethylpyrazolon-(5)-die Tendenz, positives Chlor abzuspalten, geringer. Zersetzt man das 1-Chlor-4-methylpyrazolon-(5) mit Soda-lösung, so erhält man mit einer Ausbeute von 27 % (gegenüber 42 % beim Bromderivat) lediglich (VIII). Weder eine Fluores-

zenz noch das "Dimethylpyrazolo-  $\alpha$  -pyron" konnten nachgewiesen werden. Das Ausbleiben dieser beiden Verbindungen und die verhältnismäßig geringe Ausbeute an "Bispyrazolon" ist der starken Oxydationswirkung der entstehenden unterchlorigen Säure und vor allem der leichten Oxydierbarkeit der als Zwischenprodukt auftretenden  $\alpha$ -Formylpropionsäure zuzuschreiben.

Auch beim 4-Methylpyrazolon-(5) blieben alle Versuche, das den Brom- und Chlorpyrazolonen analoge Jodpyrazolon darzustellen, erfolglos.

3-METHYLPYRAZOLON-(5)  
und seine Halogenderivate

Das 3-Methylpyrazolon-(5) unterscheidet sich von den bisher untersuchten Pyrazolonen durch das als Methylen-Gruppe eingebaute C-Atom 4. An dieser reaktionsfähigen Gruppe wurden schon verschiedentlich Substitutionsreaktionen durchgeführt. So hat E.Muckermann <sup>18)</sup> durch Bromieren in Eisessig zwei Brompyrazolone erhalten, die er als 3-Methyl-4-brompyrazolon-(5) und 3-Methyl-4.4-dibrompyrazolon-(5) formulierte, ohne zu berücksichtigen, daß auch die freie NH-Gruppe als Angriffspunkt für das Halogen in Erscheinung treten kann. L.Knorr <sup>19)</sup> nitrosierte das Pyrazolon am C-Atom 4. Das Nitrosoderivat lagert sich in die tautomere Isonitrosoform um, die durch die hierbei eintretende Konjugation der Doppelbindungen und durch die in der Isonitrosoform mögliche "H-Brückenmesomerie" begünstigt ist <sup>20)</sup>. Mit Diazoniumsalzen kuppelt das 3-Methylpyrazolon-(5) zu Azofarbstoffen, während die in 4-Stellung substituierten Pyrazolone Substanzen mit den Eigenschaften von Diazoaminoverbindungen liefern <sup>21)</sup>. In Übereinstimmung mit den bisher beschriebenen Pyrazolonen ist das 3-Methylpyrazolon-(5) stark assoziiert und zeigt daher einen hohen Schmelzpunkt von 218<sup>0</sup>.

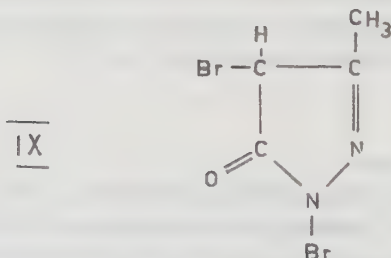
1. Monobromderivat

Bromiert man das 3-Methylpyrazolon-(5) mit einem Äquivalent Brom in Eisessig oder Chloroform, so erhält man ein 3-Methyl-4-brompyrazolon-(5). Dieses Produkt ist mit dem von E.Muckermann dargestellten Monobromderivat identisch. Daß in dieser Substanz das Brom am C-Atom 4 sitzt, geht eindeutig aus dem chemischen und spektralen Verhalten der

Verbindung hervor. Es zeigt die starke Assoziation der in 3- und 4-Stellung substituierten Pyrazolone und ist außerdem gegen Alkali weitgehend stabil. Die Assoziation ist auch deutlich aus den IR-Spektren (Abb.S.69) ersichtlich durch die Verbreiterung und Verschiebung der NH- und CO-Bande bei  $3\mu$  bzw.  $6\mu$  nach längeren Wellen. Im langwelligeren Teil des Spektrums ist eine Bande bei  $15,4\mu$  der CBr-Bindung zuzuschreiben <sup>22)</sup>; die Zuordnung dieser Bande erscheint gesichert, weil im Gegensatz zum 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) beim 1-Phenyl-3-methyl-4-brom-pyrazolon-(5) (Abb.S.73) ebenfalls eine Absorption bei  $15,4\mu$  feststellbar ist.

## 2. Dibromderivat.

Durch Bromieren von 3-Methylpyrazolon-(5) mit zwei Äquivalenten Brom erhält man ein Dibromderivat, das mit dem von E.Muckermann <sup>18)</sup> beschriebenen Produkt identisch ist. Im Gegensatz zur Auffassung Muckermann's halten wir dieses Produkt für ein 1.4-Dibrom-3-methylpyrazolon-(5)(IX).

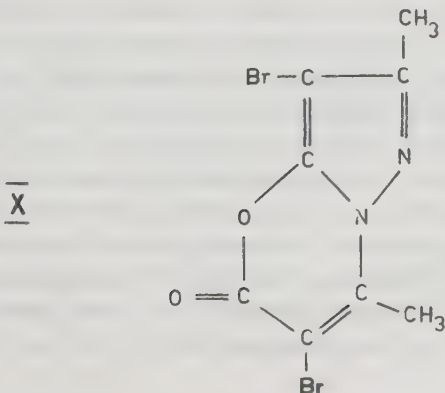


Zu dieser Auffassung gelangten wir bei der Betrachtung der IR-Spektren (Abb.S.70) und durch die Zersetzung mit Alkali:

Während beim Monobromprodukt die durch die Assoziation verursachte Verbreiterung und Verschiebung der NH- und CO-Bande noch vorhanden ist, fehlt bei (IX) die NH-Bande vollkommen und die CO-Bande befindet sich an der für ungestörte Carbonylverbindungen bekannten Stelle bei  $5,8\mu$ . Die bei  $3\mu$  auftretende Bande ordnen wir der enolisierten C-CH-Gruppe zu, doch ist diese Zuordnung aus den auf S.17 angegebenen Gründen nicht gesichert.

Im langwelligen Teil des Spektrums dürfte die bei  $16,7\mu$  befindliche Bande dem NBr zuzuordnen sein.

Zersetzt man dieses 1.4-Dibrom-3-methylpyrazolon-(5) mit Alkali, so erhält man als einziges Produkt eine bromhaltige, fluoreszierende Substanz in 87 % Ausbeute. Sie besteht, wie Analyse und UV-Spektrum beweisen, aus dem Lacton der  $\alpha$ -Brom-3[5-hydroxy-3-methyl-4-brompyrazolyl-(1)]-crotonsäure (X).



In Lösung kristallin verliert die Verbindung (im Gegensatz zum später beschriebenen Chlorprodukt) Brom, sodaß sie nicht analysenrein zu erhalten ist. Daß das entsprechende "Bispyrazolon" und "Dihydropyron" fehlen, zeigt an, daß die Substitution am C-Atom 4 durch das an ihm befindliche Brom verhindert wird.

### 3. Monochlorderivat

Da zur direkten Chlorierung von 3-Methylpyrazolon-(5) kein geeignetes Lösungsmittel gefunden werden konnte und außerdem die Dosierung des Chlors experimentelle Schwierigkeiten bereitete, wurde als Chlorierungsmittel in diesem Falle Natriumhypochloritlösung verwendet. Durch Zutropfen von einem Äquivalent Natriumhypochloritlösung zu einer salzsauren Lösung von 3-Methylpyrazolon-(5) erhält man das 3-Methyl-4-chlorpyrazolon-(5) in Form von leicht gelb gefärbten Kristallen. Es ist in seinen chemischen und spektralen Eigenschaften dem 3-Methyl-4-brompyrazolon-(5) analog.

### 4. Dichlorderivat

Leitet man in eine siedende Suspension von 3-Methylpyrazolon-(5) in Chloroform solange trockenes Chlorgas ein, bis kein Chlor mehr aufgenommen wird, so erhält man durch Eingießen der Chloroformlösung in kalten Petroläther das 1.4-Dichlor-3-methylpyrazolon-(5). Auch dieses Produkt entspricht dem 1.4-Dibrom-3-methylpyrazolon-(5) in spektraler Hinsicht und im chemischen Verhalten weitgehend: Durch Zersetzung mit Sodalösung erhält man das Lacton der  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -[5-hydroxy-3-methyl-4-chlorpyrazolyl-(1)]-crotonsäure in einer Ausbeute von 55 %. Diese Substanz verliert in heißen Lösungsmitteln nicht so leicht das

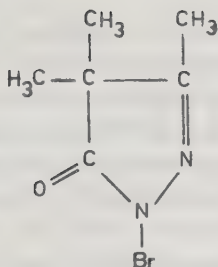
Halogen wie das Dibromderivat, sodaß bessere Analysenwerte zu erzielen waren. Die etwas schlechtere Ausbeute ist wieder auf die stärkere Oxydationswirkung der unterchlorigen Säure gegenüber der unterbromigen zurückzuführen. Auch bei dieser Umsetzung fehlen das entsprechende "Bispyrazolon" und "Dihydropyron".

3.4.4-TRIMETHYLPYRAZOLON-(5)  
und 1-Brom-3.4.4-trimethylpyrazolon-(5)

Während die bisher behandelten Pyrazolone sowohl im chemischen wie auch im spektralen Verhalten weitgehende Übereinstimmung zeigten, weist das 3.4.4-Trimethylpyrazolon-5 andere Eigenschaften auf. Es ist nicht assoziiert und hat somit auch einen wesentlich tieferen Schmelzpunkt von  $117^{\circ}$ . Die für die ungestörte CO-Gruppe typische Bande zeigt sich bei  $5,8\mu$  und die der NH-Gruppe eigene Bande befindet sich bei  $3,1\mu$  (Abb.S.72).

Um die grundsätzliche Bromierbarkeit der NH-Gruppe der Pyrazolone zu beweisen, haben wir das 3.4.4-Trimethylpyrazolon-5, in dem jede andere reaktive Stelle verschlossen ist, in sein Bromderivat zu überführen versucht. 3.4.4-Trimethylpyrazolon-5 nimmt in siedendem Chloroform ein Äquivalent Brom auf. Gießt man die so erhaltene Lösung in sehr kalten Petroläther, so erhält man ein hellrotes, kristallisiertes Produkt, das seiner Hygroskopizität wegen weder abfiltriert, noch analysiert werden konnte. Wir halten diese Verbindung für ein Perbromid. Behandelt man aber die Brompyrazolon enthaltende Chloroformlösung vorher mit verdünnter Natriumbikarbonatlösung und gießt dann in sehr kalten Petroläther, so erhält man das 1-Brom-3.4.4-trimethylpyrazolon-5 in Form von farblosen, bei  $40^{\circ}$  sich zersetzenden, Kristallen (XI)

XI



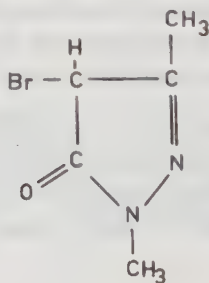
Das IR-Spektrum (Abb.S.72) zeigt bei  $5,8\mu$  die ungestörte CO-Bande und die NH-Bande fehlt. Ebenso fehlen die für C-OH-Gruppen typischen Banden. Im langwelligen Teil des Spektrums findet sich bei  $16,6\mu$  eine Bande, die wir dem NBr zuordnen. Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen N-Brompyrazolonen ist (XI) eine recht labile, hygroskopische und sehr wärmeempfindliche Substanz. Dies ist bedingt durch das Fehlen der Kernmesomerie, weshalb diese Verbindung mehr den aliphatischen N-Bromamiden gleicht.

Zersetzt man (XI) mit Alkali, so erhält man keine der bei den anderen Pyrazolonen gefundenen analogen Verbindungen; das 3.4.4-Trimethylpyrazolon-(5) wird zerstört und liefert nur mehr uneinheitliche, braune Schmierer.

HALOGENIERUNG VON 1-ALKYL- UND 1-ARYLPYRAZOLONEN-(5)

Zur weiteren Bestätigung unseres Befundes, daß in 4-Stellung monosubstituierte Pyrazolone durch eintretendes Halogen nur am N-Atom 1 substituiert werden, prüften wir das Verhalten von 1.3-Dimethylpyrazolon-(5) und 1.3.4-Trimethylpyrazolon-(5) gegen Brom. Während letzteres unter den bei den NH-Pyrazolonen angewandten Bedingungen nicht reagiert, nimmt das 1.3-Dimethylpyrazolon-(5) nur 1 Atom des Halogens auf. Leider ist dieses Bromderivat (wie das 1.3.4-Trimethylpyrazolon-(5)) derart hygroskopisch, daß keine Analysen zu erhalten sind. Auch das IR-Spektrum ist aus dem gleichen Grunde nur sehr schlecht aufzunehmen, doch ist in diesem noch deutlich eine Bande bei  $3\mu$  zu sehen, die vielleicht auf eine noch vorhandene C-OH-Gruppe zurückgeführt werden kann. Es kommt somit diesem Bromderivat die Konstitution eines 1.3-Dimethyl-4-brompyrazolon-(5) (XII) zu.

XII



Steht das Verhalten der N-Methylpyrazolone mit den Ergebnissen dieser Arbeit in Einklang, so trifft dies für die N-Phenylpyrazolone nicht ohne weiteres zu. So konnte L.Knorr <sup>23)</sup> in 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-(5) sowohl 1 als auch 2 Atome Brom einführen. Es entstand im ersten Fall 1-Phenyl-3-methyl-4-brompyrazolon-(5), im zweiten Fall 1-Phenyl-3-methyl-4.4-dibrompyrazolon-(5). Auch vom 1-Phenyl-3.4-dimethylpyrazolon-(5) leitet sich ein 4-Bromderivat ab <sup>24)</sup>.

Dieses abweichende Verhalten der N-Phenylpyrazolone ist aber nicht allein auf die Halogenierung beschränkt: Z.B. kuppeln diese Pyrazolone mit Diazoniumsalzen am C-Atom 4 auch dann zu Azoverbindungen, wenn bereits ein Ligand an dieser Stelle steht: sie verhalten sich also völlig anders als die am Stickstoff unsubstituierten Pyrazolone <sup>13)</sup>, die - wie bereits früher erwähnt- Diazoaminoverbindungen liefern, wenn sich am C-Atom 4 ein Substituent befindet.

Auch bei der Eisenchloridreaktion bestehen charakteristische Unterschiede, insofern als 1-phenylierte Pyrazolone sich -im Gegensatz zu den NH- und N-Methylpyrazolonen- indifferent verhalten. Daß es sich hier nicht um rein sterische Effekte handeln kann, geht aus dem ebenfalls negativen Verhalten des 1-Acetyl-3.4-dimethylpyrazolon-(5) hervor. Wir halten das vorhandene Material noch nicht für ausreichend um hier eine Klärung der theoretischen Verhältnisse mit Aussicht auf Erfolg zu versuchen.

## EXPERIMENTELLER TEIL

### 3.4.-DIMETHYLPYRAZOLON - (5)

144 g (1 Mol) Methylacetessigester werden mit 50 ml Chloroform verdünnt und in Eiswasser gestellt. Sodann gibt man langsam 1 Mol Hydrazinhydrat hinzu. Unter starker Erwärmung scheidet sich das 3.4-Dimethylpyrazolon-(5) als-  
esal aus. Nach zweistündigem Stehen wird abfiltriert. Um-  
kristallisation aus Äthanol. Fp. 269°. Ausbeute 95 % d.Theorie.

#### 1-Brom-3.4-dimethylpyrazolon-(5)

(vgl. Diplomarbeit B. Sickenberger, München 1955)

11,2 g (1/10 Mol) 3.4-Dimethylpyrazolon-(5) werden in 100 ml Chloroform suspendiert und unter Rückfluß erhitzt. Dann läßt man aus einem Tropftrichter zur siedenden Suspension ein Ge-  
misch aus 5 ml Brom und 45 ml Chloroform zulaufen. Unter  
Entwicklung von Bromwasserstoff geht das Pyrazolon in Lösung.  
Man läßt erkalten, wäscht die Lösung mit Wasser zweimal aus,  
trocknet mit Kalziumchlorid und engt auf dem Wasserbad bis  
auf ca. 70 ml ein. Nach Abkühlung auf Zimmertemperatur gibt  
man in einem Guß ca. 200 ml Petroläther hinzu, stellt das  
Garze in eine Eis-Kochsalzmischung und kratzt mit dem Glas-  
stab so lange an der Gefäßwand, bis die inzwischen milchig  
gewordene Lösung wieder klar wird und sich das 1-Brom-  
3,4-dimethylpyrazolon-(5) in Form von farblosen Kristallen  
ausscheidet. Fp. 72°. Ausbeute 12,5 g = 53 % d.Theorie.

Sollte sich statt der Kristalle ein farbloses Öl ausscheiden,  
so läßt man den Petroläther und das Chloroform bei Zimmer-  
temperatur (nicht in die Sonne stellen!) verdunsten und reibt

die verbleibende Flüssigkeit mit wenig sehr kaltem Petroläther durch. Man erhält so eine etwas weniger reine Substanz, die aber ebenfalls zu den folgenden Umsetzungen verwendet werden kann.

Wegen ihrer Wärmeempfindlichkeit kann die Substanz nicht umkristallisiert werden. Eine Umfällung aus Chloroform/Petroläther hat nur geringe Reinigungswirkung.

Zersetzung von 1-Brom-3.4-dimethylpyrazolon-(5) mit Sodalösung

(vgl. Diplomarbeit B. Sickenberger, München 1955)

10 g Substanz werden in wenig Wasser gelöst und dann werden 200 ml gesättigte Sodalösung zugegeben. Nachdem das anfangs starke Schäumen ( $N_2$ -Entwicklung) beendet ist, wird vom ausgeschiedenen  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ [5-hydroxy-3.4-dimethylpyrazolenyl-(4)]-crotonsäurelacton (I) abfiltriert. Ausbeute 2,2 g = 43 % d.Th. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser zeigt es einen scharfen Schmelzpunkt bei 178-179°. Farblose Nadeln.

Das Filtrat wird nun mit Chloroform 24 Stunden extrahiert. Das Chloroform läßt man über Nacht verdunsten und nimmt am anderen Tag mit wenig Aceton auf. Aus dieser Acetonlösung wird durch vorsichtige Zugabe von Petroläther zunächst das gelbe  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ [5-hydroxy-3.4-dimethylpyrazolyl-(1)]-crotonsäurelacton (II) und dann das farblose 5.5'-Dioxo-3.4.3'.4'-tetramethyl-dipyrazolinyll-(1.4') (III) ausgefällt. Durch mehrmaliges Umfällen aus Aceton/Petroläther werden beide Substanzen rein erhalten.

Ausbeute an (II): 1,4 g = 27 % d.Theorie. Ausbeute an (III): 0,75 g = 13 % d.Theorie. Fp.(II): 212°. Fp.(III): 224°.

Analysen: S. Diplomarbeit Sickenberger, München 1955.

Durch Erhitzen mit 2n-Kalilauge läßt sich das gelbe Lacton (II) aufspalten, wobei die charakteristische Fluoreszenz verschwindet und die Lösung farblos wird. Nach Neutralisation der Lösung mit verdünnter Salzsäure tritt wieder Lactonbildung und Rückkehr der Fluoreszenz ein. Alle Versuche, in Analogie zu den Arbeiten von L. Wolff und W. Schreiner <sup>25)</sup> das Bariumsalz von (II) zu erhalten, waren erfolglos; es trat in jedem Fall Lactonisierung ein.

Spaltungsreaktionen mit Schwefeliger Säure im Bombenrohr

- 1)  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -[5-hydroxy-3.4-dimethylpyrazolenyl-(4)]-crotonsäurelacton (I)

465 mg Substanz werden zusammen mit 15 ml konzentrierter Schwefeliger Säure im Bombenrohr eingeschmolzen und 36 Stunden auf 140° erhitzt. Nach Erkalten und Öffnen des Bombenrohres wird der ausgeschiedene Schwefel abfiltriert. Durch Neutralisation der Schwefeligen Säure mit Natronlauge oder Sodalösung kann (I) quantitativ wieder gewonnen werden.

- 2)  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -[5-hydroxy-3.4-dimethylpyrazolinyl-(1)]-crotonsäurelacton (II)

295 mg Substanz liefern unter den gleichen Bedingungen wie oben 127 mg 3.4-Dimethylpyrazolon-(5) (das sind 74 % d.Theorie)

- 3) 5.5'-Dioxo-3.4.3'.4'-tetramethyl-dipyrazolinyl-(1.4') (III)

1790 mg Substanz liefern unter den gleichen Bedingungen wie oben 1103 mg 3.4-Dimethylpyrazolon-(5) (das sind 62 % d.Theorie)

5.5'-Dioxo-3.4.3'.4'-tetramethyl-dipyrazolinyl-(1.4') aus 3.4-Dimethylpyrazolon-(5) und Salpetriger Säure.

5 g 3.4-Dimethylpyrazolon-(5) werden in 50 ml halbkonzentrierter Salzsäure gelöst und in ein Eisbad gestellt. Zu dieser Lösung gibt man auf einmal 3,5 g Natriumnitrit, in 50 ml Wasser gelöst, hinzu. Es scheidet sich sofort ein durch 1-Nitroso-3.4-dimethylpyrazolon-(5) gelb gefärbtes Produkt ab. Man filtriert ab und erhält durch Umkristallisation aus Alkohol reines "Bispyrazolon" (III) in Form von farblosen Kristallen. Fp. 224 - 225°. Die Ausbeute ist abhängig von der Arbeitsgeschwindigkeit; je schneller das oben genannte gelbe Produkt von der sauren Lösung abgetrennt wird umso höher liegen die Ausbeuten. Maximale Ausbeute: 70 % d. Theorie.

Umsetzung von 3.4-Dimethylpyrazolon-(5) mit 1-Brom-3.4-dimethylpyrazolon-(5)

4 g 1-Brom-3.4-dimethylpyrazolon-(5) werden in 40 ml Wasser gelöst und unter Rühren zu einer Lösung von 2,3 g 3.4-Dimethylpyrazolon-(5) in 20 ml 2n-Natronlauge gegeben. Man läßt 5 Minuten stehen und neutralisiert dann mit verdünnter Salzsäure. Die neutrale Lösung stellt man über Nacht in den Eisschrank. Am nächsten Tag werden die abgeschiedenen Kristalle abgenutscht. Diese Kristalle kocht man zur Entfernung von (I) und (II) mit 100 ml Wasser auf und filtriert noch heiß ab. Der Rückstand schmilzt nach Umkristallisation aus Äthanol bei 224°. Der Mischschmelzpunkt mit (III) zeigt keine Depression. Ausbeute: 3,5 g = 76 % d. Theorie. Das Filtrat stellt man neuerdings 24 Stunden in den Eisschrank und filtriert dann das abgeschiedene (I) ab. Ausbeute: 0,8 g = 10,5 % d. Theorie. Fp. 178°.

Im Filtrat befinden sich nun noch das gelbe Lacton (II), welches durch 24-stündiges Extrahieren mit Chloroform aus dem Wasser entfernt wird. Aus der Chloroformlösung fällt man mit Petroläther in der Kälte 0,66 g (= 7 % d.Theorie) des Lactons (II) aus. Fp. 211°.

#### 1-Chlor-3.4-dimethylpyrazolon-(5)

11,2 g 3.4-Dimethylpyrazolon-(5) werden in 70 ml Chloroform suspendiert und unter Rückfluß erhitzt. In diese siedende Suspension leitet man solange trockenes Chlorgas ein bis sich alles 3.4-Dimethylpyrazolon-(5) gelöst hat. Durch Stehenlassen über Nacht im Eisschrank fällt 3.4-Dimethylpyrazolon-(5)-hydrochlorid aus. Es wird abfiltriert. 4,8 g = 32 % d.Theorie. Fp. 176°. (Durch Lösen in Wasser und Neutralisation mit Sodälösung kann daraus das 3.4-Dimethylpyrazolon-(5) wieder gewonnen werden).

Das Filtrat stellt man nun in eine Kältemischung und versetzt unter kräftigem Kratzen an der Gefäßwand mit viel Petroläther. Das 1-Chlor-3.4-dimethylpyrazolon-(5) fällt in Form von farblosen Kristallen aus. Ausbeute: 4,7 g = 32 % d.Theorie. Fp. 104°.

1-Chlor-3.4-dimethylpyrazolon-(5) ist eine hygroskopische, in Wasser lösliche, farblose Verbindung. Sie scheidet aus Kaliumjodidlösung in der Kälte Jod nur langsam, in der Hitze sofort aus. Infolge der Hygroskopizität der Substanz konnten keine einwandfreien Verbrennungswerte erzielt werden:

3,992 mg Substanz ergeben 5,519 mg CO<sub>2</sub> und 2,005 mg H<sub>2</sub>O  
C5H7N2OCl (146,5) ber. 40,95 % C und 4,78 % H  
gef. 37,73 % C und 5,62 % H

Zersetzung von 1-Chlor-3.4-dimethylpyrazolon-(5) mit Soda-  
lösung

21 g 1-Chlor-3.4-dimethylpyrazolon-(5) werden in 50 ml Wasser gelöst und mit Sodalösung schwach alkalisch gemacht. Man läßt das Ganze zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen und filtriert dann ab. Der Niederschlag wird mit Wasser aufgekocht und noch heiß filtriert. Der Rückstand besteht aus 7,5 g (= 47 % d.Theorie) 5.5'-Dioxo-3.4.3'.4'-Tetramethyl-dipyrazolinyl-(1.4') (III). Fp.223°.

Das Filtrat zieht man nun zwei Tage lang mit Chloroform aus. Aus der Chloroformlösung kann durch starke Abkühlung 0,9 g (= 3,3 % d.Theorie)  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -[5-hydroxy-3.4-dimethylpyrazolenyl-(4)]-crotonsäurelacton (II) gewonnen werden. Fp.175°. Die Chloroformlösung engt man auf dem Wasserbad bis auf 10 ml ein und fällt mit viel Petroläther. Es werden so noch ca.50 mg gelbe Nadeln erhalten. Fp.212°. Es handelt sich um das Lacton der  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -[5-hydroxy-3.4-dimethylpyrazolinyl-(1)]-crotonsäure.

Hydrierung von 5.5'-Dioxo-3.4.3'.4'-tetramethyl-di-  
pyrazolinyl-(1.4') (III)

5 g Substanz werden in 300 ml Alkohol mit Raney-Nickel bei 130° und 125 atü Wasserstoffdruck 6 Stunden geschüttelt. Nachdem das Raney-Nickel noch heiß abfiltriert wurde, erhält man durch Verdampfen von ca.150 ml Alkohol 1,9 g 3.4-Dimethylpyrazolon-(5). Das beim völligen Abdampfen des Lösungsmittels zurückbleibende Öl wird mit Benzoylchlorid und Lauge benzoyliert. Ausbeute an  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -benzoylamino-butyrylamid: 5 g. Fp.253° nach Umkristallisation aus Alkohol.

3,592 mg Substanz ergeben 8,637 mg CO<sub>2</sub> und 2,239 mg H<sub>2</sub>O  
C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (220,3) ber. 65,43 % C und 7,32 % H  
gef. 65,62 % C und 6,97 % H

3,099 mg Substanz ergeben 0,344 ml  $N_2$  bei  $22^\circ/729$  Torr.  
ber. 12,72 % N  
gef. 12,32 % N

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast in  $\beta$ -Naphtol:

|                                                         |         |                      |        |
|---------------------------------------------------------|---------|----------------------|--------|
| Substanzeinwaage                                        | 0,361 g | Fp. Gemisch          | 110,7° |
| $\beta$ -Naphtol                                        | 2,043 g | Fp. $\beta$ -Naphtol | 120°   |
| $M = \frac{10,70}{2,043} \cdot \frac{0,361}{9,3} = 203$ |         |                      |        |

Versuch zur Darstellung des Jodderivates des 3.4-Dimethylpyrazolon-(5)

- 1) 6 g 3.4-Dimethylpyrazolon-(5) werden in 50 ml Chloroform suspendiert und unter Rückfluß erhitzt. Zur siedenden Suspension tropft man mit Jod gesättigtes Chloroform hinzu. Es trat trotz längeren Kochens keine Reaktion ein. Das Ausgangsprodukt konnte quantitativ wieder gewonnen werden.
- 2) 5,6 g 3.4-Dimethylpyrazolon-(5) werden in 50 ml 2n-Salpetersäure gelöst und 8,5 g Silbernitrat, in wenig Wasser gelöst, hinzugegeben. Es scheidet sich sofort Pyrazolon-silber ab, welches durch Erwärmen gelöst wurde. Zur heißen Lösung gibt man 6,3 g fein gepulvertes Jod und kocht 20 Minuten am Rückfluß. Nach Abkühlen und Abfiltrieren des gebildeten Silberjodids fällt man durch Zugabe von Kochsalzlösung überschüssiges Silber aus, welches ebenfalls abfiltriert wird. Durch Neutralisation der salpetersauren Lösung mit verdünnter Kalilauge und Einengen auf dem Wasserbad im Vakuum konnte nur das eingesetzte 3.4-Dimethylpyrazolon-(5) wieder gewonnen werden.

### 1-Acetyl-3.4-dimethylpyrazolon-(5)

11,2 g 3.4-Dimethylpyrazolon-(5) werden mit 25 ml Essigsäureanhydrid 15 Minuten am Rückfluß auf dem Wasserbad erwärmt. Dann destilliert man das Essigsäureanhydrid im Vakuum ab und stellt über Nacht in den Kühlschrank. Man erhält 15 g (= 97 % d.Theorie) 1-Acetyl-3.4-dimethylpyrazolon-(5) in Form von farblosen, langen Nadeln, die aus 50 %igem Alkohol umkristallisiert werden. Fp. 45°.

4,124 mg Substanz ergeben 8,278 mg CO<sub>2</sub> und 2,344 mg H<sub>2</sub>O  
C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (154,17) ber. 54,53 % C und 6,54 % H  
gef. 54,78 % C und 6,36 % H

Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform, Aceton und Methanol, mäßig löslich in Petroläther und schwer löslich in Wasser. Die Eisenchloridreaktion ist negativ. Die reine Substanz ist bei Zimmertemperatur beständig.

### $\beta$ [5-hydroxy-3.4-dimethylpyrazolenyl-(4)]-crotonsäurelacton (Substanz A)

Zu der lauwarmen Lösung aus 140 ml Wasser, 3,2 g Natriumhydroxyd und 9 g 3.4-Dimethylpyrazolon-(5) gibt man 12 g Acetessigester und schüttelt einmal kräftig durch. Nach einstündigem Stehen werden 2,8 g 3.4-Dimethylpyrazolon-(5) abfiltriert. Nach fünftägigem Stehen bei Zimmertemperatur lassen sich 5,4 g (= 38 % d.Theorie) Substanz A abfiltrieren. Umkristallisation aus Wasser. Fp. 251°.

Daß es sich um die oben bezeichnete Substanz handelt, geht aus den UV-Spektren hervor, die in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt sind.

$\alpha$  -Methyl- $\beta$ [5-hydroxy-3-methylpyrazolenyl-(4)]-crotonsäure-lacton (Substanz B)

In gleicher Weise wie oben erhält man aus 140 ml Wasser, 3,2 g Natriumhydroxyd, 8 g 3-Methylpyrazolon-(5) und 13,4 g Methylacetessigester nach 5 Tagen 4,7 g (= 33 % d.Theorie) Substanz B. Umkristallisation aus Wasser. Auch hier beweisen die UV-Spektren die oben angeführte Formel.

Tabelle

| <u>Substanz</u> | UV-Absorptionswerte in m $\mu$ |                 |               |
|-----------------|--------------------------------|-----------------|---------------|
|                 | <u>Maxima</u>                  |                 | <u>Minima</u> |
|                 | $\lambda$                      | log. $\epsilon$ | $\lambda$     |
| I               | 319                            | 4,34            | 245           |
| A               | 302                            | 4,06            | 237           |
| B               | 295                            | 4,03            | 244           |
| C *)            | 295                            | 4,06            | 240           |

\*) C =  $\beta$ [5-hydroxy-3-methylpyrazolenyl-(4)]-crotonsäurelacton, dargestellt nach F.Seidel, W.Thier, A.Über und J.Dittmer, Ber.dtsch.chem.Ges.68. 1920 (1935)

#### 4-METHYLPYRAZOLON - (5)

100 g Methacrylsäuremethylester und 75 g 80 %iges Hydrazinhydrat werden am Rückfluß bis zur völligen Klärung des Gemisches gekocht. (Vorsicht!) Die Reaktion beginnt erst nach einiger Zeit und verläuft dann sehr stürmisch. (Kühler mit weitem Kühlrohr und großen Kolben verwenden!) Dann gibt man ca. 100 ml Nitrobenzol zu und erhitzt drei Stunden am Rückfluß. Der Rückflußkühler wird darauf durch eine Destillationsbrücke ersetzt und es wird so lange destilliert, bis reines Nitrobenzol (Kp.  $211^{\circ}/760$  Torr) übergeht. Man läßt erkalten und filtriert nach 12 Stunden die ausgeschiedenen Kristalle durch eine Nutsche ab. Nach zweimaligem Waschen mit wenig abs. Alkohol erhält man 29,5 g (= 30 % d. Theorie) farbloses 4-Methylpyrazolon-(5), das zu den folgenden Versuchen ohne weitere Reinigung verwendet werden kann. Fp.  $225^{\circ}$ .

4-Methylpyrazolon-(5) kann durch Umkristallisation aus Alkohol gereinigt werden. Fp.  $227^{\circ}$ .

#### 1-Brom-4-methylpyrazolon-(5)

9,8 g (0,1 Mol) 4-Methylpyrazolon-(5) werden in 70 ml Chloroform suspendiert und unter Rückfluß erhitzt. In die siedende Suspension tropft man eine Lösung von 4 ml Brom in 40 ml Chloroform, wobei sich das Pyrazolon unter Entwicklung von Bromwasserstoff löst. Nach Erkalten der Lösung wird zur Entfernung des überschüssigen Broms und des Bromwasserstoffes zweimal mit Wasser gewaschen und dann mit Kalziumchlorid getrocknet. Die Chloroformlösung engt man auf die Hälfte ihres Volumens ein und kühlt dann auf Zimmertemperatur ab. Zu dieser ca.  $20^{\circ}$  warmen Lösung gibt man in einem Guß 300 ml Petroläther

und stellt in ein Eisbad. Unter kräftigem Kratzen an der Gefäßwand fallen nach ca. 5 Minuten farblose Kristalle aus. Ausbeute: 12 g = 68 % d. Theorie. Fp. 51/54°.

4,167 mg Substanz ergeben 4,164 mg CO<sub>2</sub> und 0,983 mg H<sub>2</sub>O  
C4H5N2OBr (176,9)    ber. 27,13 % C und 2,82 % H  
                              gef. 27,27 % C und 2,64 % H

4,050 mg Substanz ergeben 0,564 ml N<sub>2</sub> bei 24°/726 Torr  
                              ber. 15,8 % N  
                              gef. 15,3 % N

Die Verbindung ist löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform. Wegen ihrer Wärmeempfindlichkeit kann die Substanz nicht umkristallisiert, sondern nur umgefällt werden, z.B. durch Eingießen der Chloroformlösung in viel kalten Petroläther. Der Reinigungseffekt ist jedoch äußerst gering. Die Verbindung gibt keine Eisenchloridreaktion, oxydiert in saurer Lösung Jodid zu Jod.

Wird unmittelbar nach der Bromierung der Bromwasserstoff nicht entfernt, sondern der Reaktionskolben in ein Kältebad gestellt, so erhält man erst etwas 4-Methylpyrazolon-(5)-hydrobromid in Form von großen farblosen Prismen. Fp. 70°. Die Verbindung enthält ein Kristallwasser.

3,904 mg Substanz ergeben 3,515 mg CO<sub>2</sub> und 1,582 mg H<sub>2</sub>O  
C4H6ON2.HBr.H2O ( 197,05 )  
                              ber. 24,38 % C und 4,60 % H  
                              gef. 24,60 % C und 4,54 % H

3,565 mg Substanz ergeben 0,468 mg N<sub>2</sub> bei 27°/720 Torr  
                              ber. 14,2 % N  
                              gef. 14,2 % N

4,422 mg Substanz ergeben 4,227 mg AgBr

ber. 40,6 % Br

gef. 40,7 % Br

Durch Auflösen in Wasser und Neutralisation mit Sodalösung kann das 4-Methylpyrazolon-(5) wieder gewonnen werden. Aus der Mutterlauge kann dann durch Fällern mit Petroläther in der oben beschriebenen Weise das 1-Brom-4-methylpyrazolon-(5) isoliert werden.

Zersetzung von 1-Brom-4-methylpyrazolon-(5) mit Sodalösung

20 g Substanz werden in 30 ml Wasser gelöst und in 200 ml gesättigte Sodalösung gegossen. Man stellt die Lösung in ein Kältebad und rührt gelegentlich um. Nach sechs Stunden können 4,6 g 5.5'-Dioxo-4.4'-dimethyl-dipyrazoliny1-(1.4') (VIII) abfiltriert werden. (42 % d.Theorie). Fp.254° nach Umkristallisation aus Äthanol.

Die Substanz ist mit dem von B.Sickenberger (Diplomarbeit, München 1955) dargestellten "4-Methyl-bispyrazolon" identisch.

Sie ist in der Kälte in Wasser und verdünnten Säuren sowie den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich, dagegen löslich in 2n-Lauge. In der Wärme löst sie sich in Wasser, Alkohol, Eisessig und Essigsäureanhydrid. Die Eisenchloridreaktion ist negativ.

Die Suche nach den beiden weiteren Substanzen, die hätten entstehen müssen, wenn die Zersetzung von 1-Brom-4-methylpyrazolon-(5) gleich der vom 1-Brom-3.4-dimethylpyrazolon-(5) verlaufen wäre, war erfolglos. Es wurden keine Anzeichen für die Bildung eines um zwei Methylgruppen ärmeren Analogen von Substanz (I) gefunden. Das entsprechende Analoge von (II) vertritt sich durch die grüne Fluoreszenz, die mit blauer Farbe

mittels Chloroform ausschüttelbar ist. Beim Verdunsten des Lösungsmittels bleiben aber nur schmierige, gelbe, zersetzliche Produkte, die allen Reinigungsversuchen widerstanden.

Molekulargewichtsbestimmung von (VIII) nach Rast in  $\beta$ -Naphthol

|                  |         |             |        |
|------------------|---------|-------------|--------|
| Substanzeinwaage | 75,4 mg | Fp. Gemisch | 112,6° |
|------------------|---------|-------------|--------|

|                   |          |                       |        |
|-------------------|----------|-----------------------|--------|
| $\beta$ -Naphthol | 548,0 mg | Fp. $\beta$ -Naphthol | 120,0° |
|-------------------|----------|-----------------------|--------|

$$M = \frac{10,7 \cdot 75,4}{548,0 \cdot 7,4} = 198$$

Spaltung von 5.5'-Dioxo-4.4'-dimethyl-dipyrazolinyll-(1.4') (VIII) mit Schwefeliger Säure.

Nach der auf Seite 36 beschriebenen Arbeitsweise erhält man aus 1758 mg Substanz 1090 mg 4-Methylpyrazolon-(5), das sind 62 % d.Theorie.

5.5'-Dioxo-4.4'-dimethyl-dipyrazolinyll-(1.4') aus 4-Methylpyrazolon-(5) und Salpetriger Säure.

Nach der auf Seite 37 beschriebenen Arbeitsweise erhält man diese Substanz in einer Ausbeute von ca. 60 %.

Hydrierung von 5.5'-Dioxo-4.4'-dimethnyll-dipyrazolinyll-(5) (VIII)

- a) 10 g Substanz werden in 200 ml abs. Alkohol mit Raney-Nickel bei 120° und 100 atü Wasserstoffdruck hydriert. Nach Abkühlen und Öffnen des Autoklaven wird die alkoholische Lösung vom Katalysator abfiltriert und der Alkohol auf dem Wasserbad abdestilliert. Es bleibt ein zähflüssiges Öl zurück, welches mit Benzol durchgerieben wird. Das Benzol wird abgegossen. Diesen Waschvorgang wiederholt

man dreimal. Zuletzt überschichtet man das Öl mit Benzol und stellt es über Nacht in den Eisschrank. Am nächsten Tag haben sich wenige, sehr hygroskopische, Kristalle abgeschieden. Durch rasches Abnutschen und Trocknen im Exsiccator über Phosphorpentoxyd erhält man eine bei  $77^{\circ}$  schmelzende, farblose Substanz, die sich in Wasser mit alkalischer Reaktion ( $\text{pH} = 10$ ) löst. Wegen der geringen Menge und wegen ihren Eigenschaften konnte die Substanz vor der Analyse nicht mehr gereinigt werden.

4,286 mg Substanz ergeben 7,56 mg  $\text{CO}_2$  und 3,79 mg  $\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$  ( 102,0 ) ber. 47,06 % C und 9,82 % H  
gef. 48,10 % C und 9,90 % H

4,730 mg Substanz ergeben 1,101 ml  $\text{N}_2$  bei  $24,5^{\circ}/757$  Torr  
ber. 27,4 % N  
gef. 26,6 % N

Es handelt sich offenbar um das Amid der Methyl- $\beta$ -amino-propionsäure.

b) 7,7 g Substanz werden unter obigen Bedingungen hydriert. Nach Entfernung von Katalysator und Alkohol wird das verbleibende Öl nach "Schotten-Baumann" benzoyliert. Es konnten 12,2 g Substanz erhalten werden.  $\text{Fp. } 203^{\circ}$  nach Umkristallisation aus abs. Alkohol.

4,004 mg Substanz ergeben 9,321 mg  $\text{CO}_2$  und 2,423 mg  $\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$  (206,0) ber. 64,07 % C und 6,89 % H  
gef. 63,53 % C und 6,77 % H

3,714 mg Substanz ergeben 0,458 ml  $\text{N}_2$  bei  $24^{\circ}/721$  Torr  
ber. 13,59 % N  
gef. 13,45 % N

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast in  $\beta$ -Naphthol:

|                                                         |          |                       |        |
|---------------------------------------------------------|----------|-----------------------|--------|
| Substanzeinwaage                                        | 0,0159 g | Fp. Gemisch           | 115,2° |
| $\beta$ -Naphthol                                       | 0,1633 g | Fp. $\beta$ -Naphthol | 120,3° |
| $M = \frac{10,0 \cdot 0,0159}{0,163 \cdot 5,1} = 191,3$ |          |                       |        |

Es handelt sich demnach um das Amid der N-Benzoyl- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -amino-propionsäure. Die Ausbeute beträgt 74 % d.Theorie.

#### 1-Chlor-4-methylpyrazolon-(5)

9,8 mg 4-Methylpyrazolon-(5) werden in 70 ml Chloroform suspendiert und unter Rückfluß erhitzt. In die siedende Suspension leitet man so lange trockenes Chlorgas ein, bis sich alles Pyrazolon gelöst hat. Durch Stehenlassen über Nacht fällt 4-Methylpyrazolon-(5)-hydrochlorid aus. Es wird abfiltriert. 1,0 g = 7,4 % d.Theorie. Fp.99/100°.

Das Filtrat stellt man in eine Kältemischung und versetzt unter kräftigem Kratzen an der Gefäßwand mit viel Petroläther. Das 1-Chlor-4-methylpyrazolon-(5) fällt in Form von farblosen Kristallen aus. Ausbeute: 10,2 g = 77 % d.Theorie. Fp.57°.

4,432 mg Substanz ergeben 5,834 mg CO<sub>2</sub> und 1,626 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_4H_5N_2OCl$  ( 132,5 ) ber. 36,22 % C und 3,77 % H  
 gef. 35,93 % C und 4,10 % H

Im chemischen Verhalten gleicht diese Verbindung weitgehend dem analogen Bromderivat. Sie kann wegen ihrer Wärmeempfindlichkeit nicht umkristallisiert werden. Aus wässriger, saurer Kaliumjodidlösung scheidet sie in der Kälte Jod nur langsam, in der Wärme sofort aus.

Zersetzung von 1-Chlor-4-methylpyrazolon-(5) mit Sodalösung

9,0 g Substanz werden in 50 ml Wasser gelöst und mit Soda-lösung schwach alkalisch gemacht ( $\text{pH} = 8$ ). Nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur konnten 1,8 g 5.5'-Dioxo-4.4'-di-methyl-dipyrazoliny1-(1.4') abfiltriert werden (27,3 % d.Th.)  $\text{Fp. } 254^{\circ}$ .

Versuch zur Darstellung des Jodderivates des 4-Methyl-pyrazolon-(5)

9,8 g 4-Methylpyrazolon-(5) werden in 50 ml Chloroform sus-pendiert und unter Rückfluß erhitzt. Zur siedenden Suspension tropft man mit Jod gesättigtes Chloroform hinzu. Es trat trotz längeren Kochens keine Reaktion ein. Das Ausgangsprodukt konnte quantitativ wieder gewonnen werden.

### 3-METHYLPYRAZOLON - (5)

1 Mol Acetessigester werden mit 50 ml Chloroform verdünnt und in Eiswasser gestellt. Sodann gibt man langsam 1 Mol Hydrazinhydrat hinzu. Heftige Reaktion unter starker Erwärmung. Das 3-Methylpyrazolon-(5) scheidet sich in kurzer Zeit in Form von farblosen Kristallen aus. Fp.  $218^{\circ}$  nach Umkristallisation aus Äthanol. Ausbeute: 95 % d.Theorie.

#### 3-Methyl-4-brompyrazolon-(5)

9,8 g 3-Methylpyrazolon-(5) werden in 70 ml Chloroform suspendiert und unter Rückfluß erhitzt. Zur siedenden Suspension tropft man solange eine Lösung von Brom in Chloroform, bis sich fast alles Pyrazolon gelöst hat. Man kocht noch ca. 10 Minuten und filtriert nach dem Erkalten das nicht umgesetzte Pyrazolon (1,8 g) ab. Das Filtrat versetzt man bis zur Trübung mit Petroläther und kühlt im Eisbad. Bei längerem Reiben mit dem Glasstab kristallisiert das ausgeschiedene Öl durch. Fp.  $184^{\circ}$ . Ausbeute: 14,1 g = 97,5 % d.Theorie.

Der Mischschmelzpunkt mit einem nach E.Muckermann durch Bromieren von in Eisessig gelöstem Pyrazolon <sup>18)</sup> hergestellten Vergleichspräparat zeigt keine Depression.

#### 1.4-Dibrom-3-methylpyrazolon-(5)

10 g 3-Methylpyrazolon-(5) werden in 50 ml Chloroform suspendiert und unter Rückfluß erhitzt. Zur siedenden Suspension tropft man 10 ml Brom, in 40 ml Chloroform gelöst, hinzu. Man kocht noch 30 Minuten, läßt abkühlen und wäscht mit sehr ver-

dünnter Lauge, bis die Lösung nur mehr leicht gelb gefärbt ist. Nach dem Trocknen der Chloroformlösung mit Kalziumchlorid wird durch Einrühren in kalten Petroläther gefällt. Ausbeute: 19 g = 73 % d.Theorie. Fp.125°.

Der Mischschmelzpunkt mit einem nach E.Muckermann durch Bromieren von in Eisessig gelöstem Pyrazolon <sup>18)</sup> hergestellten Vergleichspräparat zeigt keine Depression.

Zersetzung von 1.4-Dibrom- $\beta$ -methylpyrazolon-(5) mit Lauge.

25,6 g 1.4-Dibrom-3-methylpyrazolon-(5) werden mit 150 ml 2n-Natronlauge versetzt und die schäumende Mischung (N<sub>2</sub>-Entwicklung) 30 Minuten lang gerührt. Dann säuert man mit verdünnter Salzsäure bis pH 3 an und filtriert nach etwa 1-stündigem Stehen ab. Man erhält 14 g eines hell-orangefarbenen Pulvers, das sich in polaren organischen Lösungsmitteln mit blauer Fluoreszenz löst. In Wasser zeigt die Substanz nur geringe Löslichkeit. Wie Analyse und Vergleich des UV-Spektrums mit der Substanz (II) zeigen, handelt es sich um das Lacton der  $\alpha$ -Brom- $\beta$ [5-hydroxy- $\beta$ -methyl-4-brompyrazolyl-(1)]-crotonsäure (X). In Lösungsmitteln verliert die Substanz Brom, so daß sie nicht analysenrein zu erhalten ist. Fp.: Ab 61° beginnt Zersetzung. Beim Versuch umzukristallisieren steigt der Schmelzpunkt stark an, die erhaltenen Produkte enthalten wesentlich weniger Brom als ursprünglich.

3,496 mg Substanz ergeben 3,925 mg CO<sub>2</sub> und 1,181 mg H<sub>2</sub>O  
C8H6O2N2Br2 ( 322,0 ) ber. 29,84 % C und 1,88 % H  
gef. 30,63 % C und 3,78 % H

5,086 mg Substanz ergeben 0,401 ml N<sub>2</sub> bei 25°/761 Torr  
ber. 8,70 % N  
gef. 9,04 % N

Vergleich des UV-Spektrums mit dem der Substanz (II):

|                            | <u>Maxima</u>         | <u>Minimum</u> |
|----------------------------|-----------------------|----------------|
| Substanz (X): (Abb.S. 63)  | 231, 251, 373 m $\mu$ | 292 m $\mu$    |
| Substanz (II): (Abb.S. 62) | 230, 251, 375 m $\mu$ | 290 m $\mu$    |

### 3-Methyl-4-chlorpyrazolon-(5)

Zu einer Lösung von 9,8 g 3-Methylpyrazolon-(5) in 100 ml 2n-Salzsäure gibt man in einem Gusse 100 ml einer 1n-Natriumhypochloritlösung hinzu und neutralisiert das Ganze sofort mit Natronlauge. Es scheiden sich sofort gelbe Kristalle aus, die abfiltriert werden. Durch Umkristallisation aus Wasser erhält man leicht gelbgefärbte Kristalle. Fp. 211°.

4,256 mg Substanz ergeben 5,66 mg CO<sub>2</sub> und 1,46 mg H<sub>2</sub>O  
C4H5ON2Cl ( 132,55 ) ber. 36,24 % C und 3,80 % H  
gef. 36,29 % C und 3,84 % H

3,940 mg Substanz ergeben 0,764 ml N<sub>2</sub> bei 23°/721 Torr  
ber. 21,14 % N  
gef. 21,21 % N

Da das UV-Spektrum dieser Verbindung ganz dem des 3-Methyl-4-brompyrazolon-(5) gleicht, dürfte die gelbliche Farbe auf Spuren von Verunreinigungen zurückzuführen sein, die sich trotz öfteren Umkristallisierens nicht entfernen lassen.

### 1.4-Dichlor-3-methylpyrazolon-(5)

In eine siedende Suspension von 9,8 g 3-Methylpyrazolon-(5) in 120 ml Tetrachlorkohlenstoff leitet man solange trockenes Chlorgas ein bis alles klar gelöst ist. Man läßt erkalten und gießt

in ca. 300 ml sehr kalten Petroläther ein. Es scheiden sich 14,0 g 1.4-Dichlor-3-methylpyrazolon-(5) ab. (85 % d.Theorie). Fp. 112°.

4,345 mg Substanz ergeben 0,658 ml N<sub>2</sub> bei 22°/719 Torr

C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub> (164,99)    ber. 16,98 % N  
                                 gef. 16,58 % N

Die Verbindung ist in Wasser und polaren organischen Lösungsmitteln löslich; aus sauren Kaliumjodidlösungen scheidet sie Jod in der Kälte langsam, in der Hitze sofort aus. Wegen ihrer Wärmeempfindlichkeit kann sie nicht umkristallisiert werden. Umfällung aus Chloroform/Petroläther ist zur Reinigung nur wenig wirksam.

Zersetzung des 1.4-Dichlor-3-methylpyrazolon-(5) mit Sodalösung

10 g Substanz werden mit 300 ml gesättigter Sodalösung übergossen und bei Zimmertemperatur 3 Stunden gerührt. Durch Abfiltrieren erhält man 3,8 g  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ [5-hydroxy-3-methyl-4-chlorpyrazolyl-(1)]-crotonsäurelacton. Umkristallisation aus Wasser. Fp. 181° (Zers.)

Das UV-Spektrum dieser Substanz gleicht dem der Substanz (X) vollkommen.

4,234 mg Substanz ergeben 6,33 mg CO<sub>2</sub> und 1,02 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ( 233,06)    ber. 41,22 % C und 2,60 % H  
                                 gef. 40,80 % C und 2,70 % H

3,569 mg Substanz ergeben 0,393 ml N<sub>2</sub> bei 20°/714 Torr

ber. 12,02 % N  
gef. 12,06 % N

3.4.4-TRIMETHYLPYRAZOLON - (5)

4, 302 mg Substanz ergeben 0,537 ml  $N_2$  bei  $22^{\circ}/725$  Torr  
ber. 13,62 % N  
gef. 13,78 % N

Durch Eindampfen des Filtrates im Vakuum können weitere 5,5 g eines etwas weniger reinen Produktes gewonnen werden.

Die Substanz ist löslich in Wasser, Alkohol oder Chloroform, unlöslich in Petroläther. Sie riecht campherähnlich mit stechender Note. Die Substanz reagiert nicht mit Sodalösung, durch Natronlauge wird  $Br^{(4)}$  abgespalten, welches das Pyrazolon in kurzer Zeit oxydativ zerstört.

Wegen Wärmeempfindlichkeit kann die Substanz nicht umkristallisiert werden. Umfällung aus Chloroform/Petroläther ist zur Reinigung nur wenig wirksam.

1.3-DIMETHYLPYRAZOLON - (5)

Literatur: Wolff, Schreiner. B.41, 555

11,2 g Methylhydrazinsulfat werden mit einer Lösung von 3,8 g Natrium in 200 ml Methanol vermischt. Zu diesem Gemisch gibt man 10,8 g Acetessigester und kocht unter Rühren 5 Stunden auf dem Wasserbad. Der Alkohol wird abdestilliert. Den trockenen Rückstand zieht man mit heißem, trockenen Benzol aus. Aus der Benzollösung fällt man mit Petroläther und durch Einstellen in Eis-Kochsalzmischung 4,8 g 1.3-Dimethylpyrazolon-(5) (49 % d.Th.) aus. Fp. 117°.

1.3-Dimethyl-4-brompyrazolon-(5)

Zu einer Lösung von 4 g 1.3-Dimethylpyrazolon-(5) in 50 ml Chloroform tropft man solange eine Lösung von 2,5 ml Brom in 50 ml Chloroform hinzu, bis die Bromfarbe nicht mehr verschwindet. Man kocht kurz auf und fällt nach Abkühlung auf Zimmertemperatur durch Eingießen in sehr kalten Petroläther aus. Sollte sich ein Öl abscheiden, so stellt man über Nacht in den Kühlschrank und reibt am anderen Tag mit dem Glasstab die inzwischen zäh gewordene Flüssigkeit an. Man erhält so leicht gelbliche kleine Kristalle, die wegen ihrer starken Hygroskopizität weder gewogen noch analysiert werden können. Auch das IR-Spektrum ist aus den gleichen Gründen nur unvollkommen und sehr schlecht aufzunehmen.

Aus wässriger, saurer Kaliumjodidlösung scheidet die Substanz auch in der Kälte sofort Jod aus.

1.3.4-TRIMETHYLPYRAZOLON - (5)

Literatur: v.Auwers, Bähr. J.pr.Chem. [2] 116. 83

11,2 g Methylhydrazinsulfat werden mit 100 ml 2n-Sodalösung versetzt und zusammen mit 14,4 g Methylacetessigester drei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das Pyrazolon wird mit Chloroform aus der wässrigen Phase ausgeschüttelt und das Chloroform abdestilliert. Umkristallisation aus Benzol/Petroläther. Ausbeute: 5 g = 50 % d.Theorie.

Die Substanz ist hygroskopisch und nimmt unter den bei den anderen Pyrazolonen angeführten Bedingungen kein Brom auf.

VERHALTEN GEGENÜBER EISENCHLORID

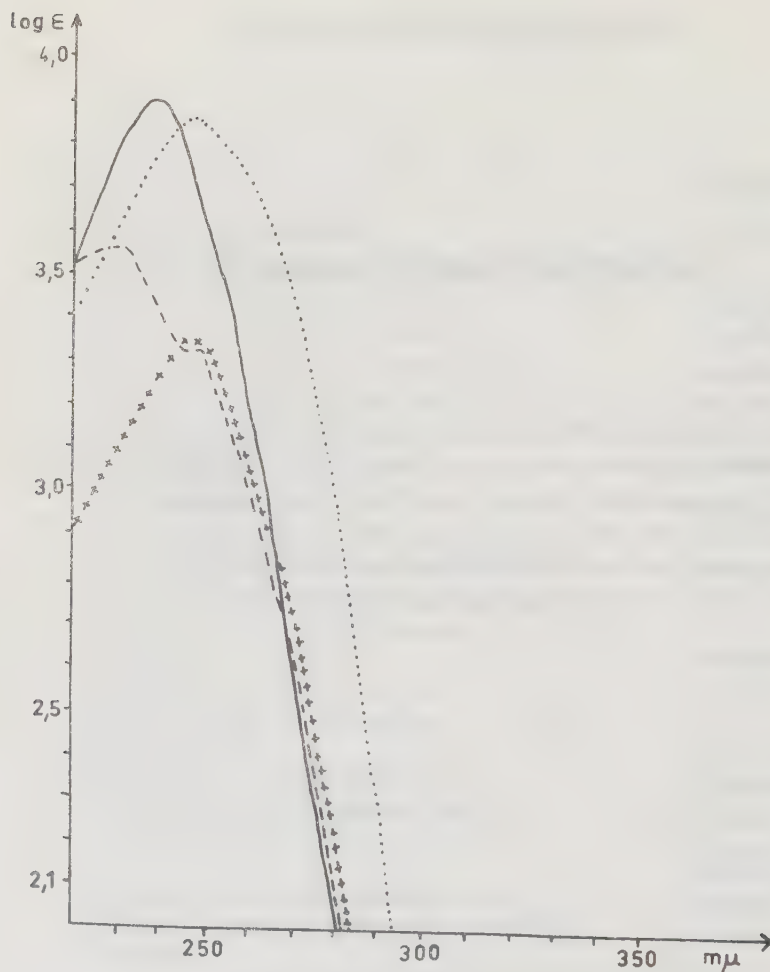
Lösemittel: Alkohol/Wasser 1:1

| Substanz                                                                                  | Reaktion              |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| 3-Methylpyrazolon-(5)                                                                     | rotbraun              |
| 4-Methylpyrazolon-(5)                                                                     | rot                   |
| 3.4-Dimethylpyrazolon-(5)                                                                 | rotbraun              |
| 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-(5)                                                            | negativ               |
| 1-Acetyl-3.4-dimethylpyrazolon-(5)                                                        | negativ               |
| 1-Methyl-3-phenylpyrazolon-(5)                                                            | rotbraun              |
| 5.5'-Dioxo-3.4.3'4'-tetramethyl-dipyrazolinyl-(1.4') (III)                                | negativ               |
| 5.5'-Dioxo-4.4'-dimethyl-dipyrazolinyl-(1.4')                                             | negativ               |
| 1.1'-Diphenyl-3.4.3'4'-tetramethyl-5.5'-dioxo-dipyrazolinyl-(4.4')                        | negativ               |
| $\alpha$ -Methyl- $\beta$ [5-hydroxy-3.4-dimethyl-pyrazolenyl-(4)]-crotonsäure-lacton (I) | negativ               |
| $\alpha$ -Methyl- $\beta$ [5-hydroxy-3.4-dimethyl-pyrazolyl-(1)]-crotonsäure-lacton (II)  | negativ               |
| 3-Methyl-4-brompyrazolon-(5)                                                              | rotbraun              |
| 1.4-Dibrom-3-methylpyrazolon-(5)                                                          | rotbraun *)           |
| 1-Brom-4-methylpyrazolon-(5)                                                              | braun, bleicht aus *) |
| 1-Brom-3.4-dimethylpyrazolon-(5)                                                          | negativ *)            |
| 1-Phenyl-3-methyl-4-brompyrazolon-(5)                                                     | negativ               |

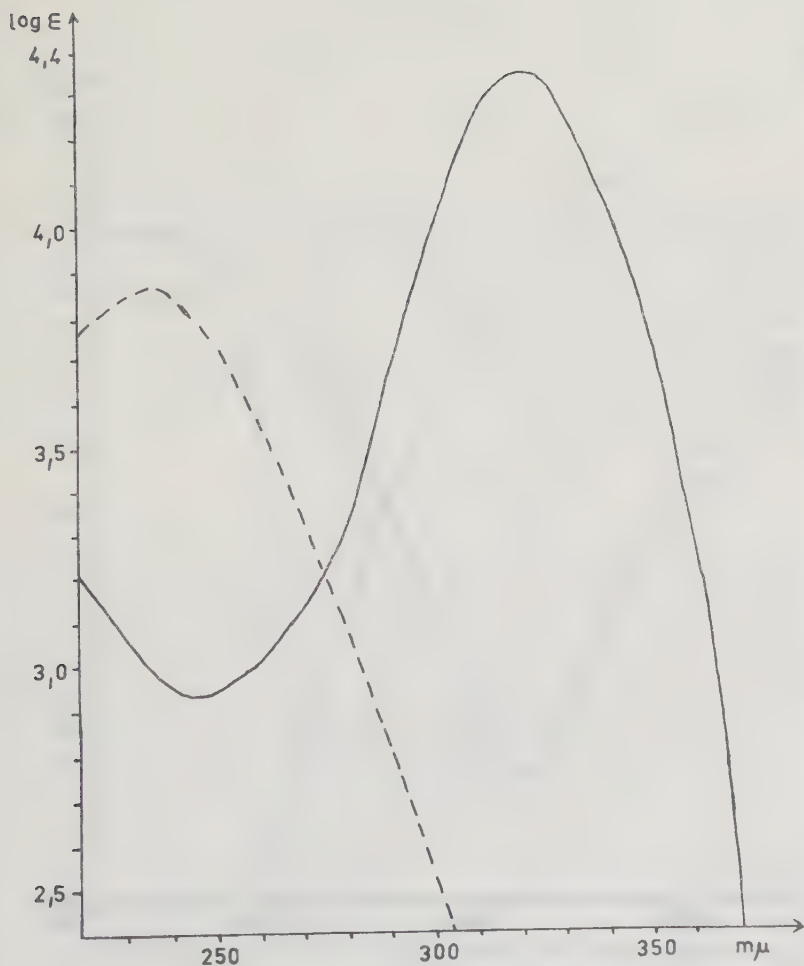
Bei den mit \*) bezeichneten Substanzen ist die Reaktion nicht als einwandfrei zu bezeichnen, da die Möglichkeit besteht, daß sich diese Substanzen bereits in den Lösemitteln teilweise zersetzen.

### AUFNAHME DER UV-ABSORPTIONSSPEKTREN

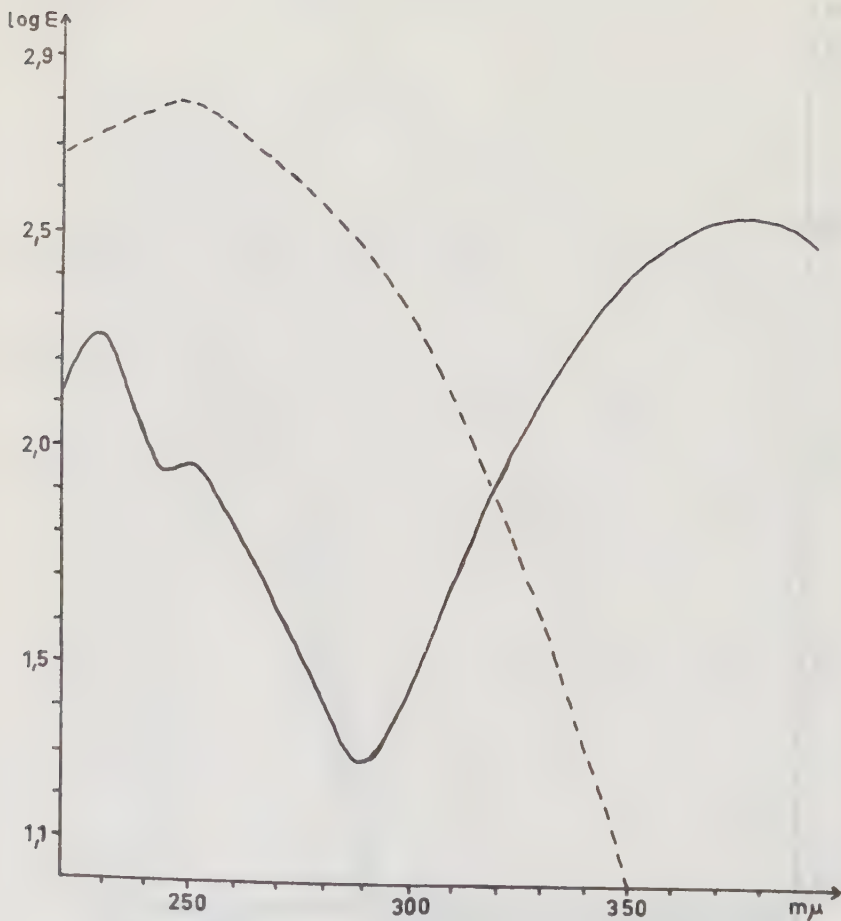
Zur Aufnahme der UV-Absorptionsspektren wurde ein Spektralphotometer der Firma Zeiss-Opton verwendet. Als Lösungsmittel dienten käufliche, analysenreine Kalilauge und abs. Alkohol, welcher zweimal destilliert und dann durch eine Säule mit Aktivkohle und eine Säule mit Aluminiumoxyd geschickt wurde.



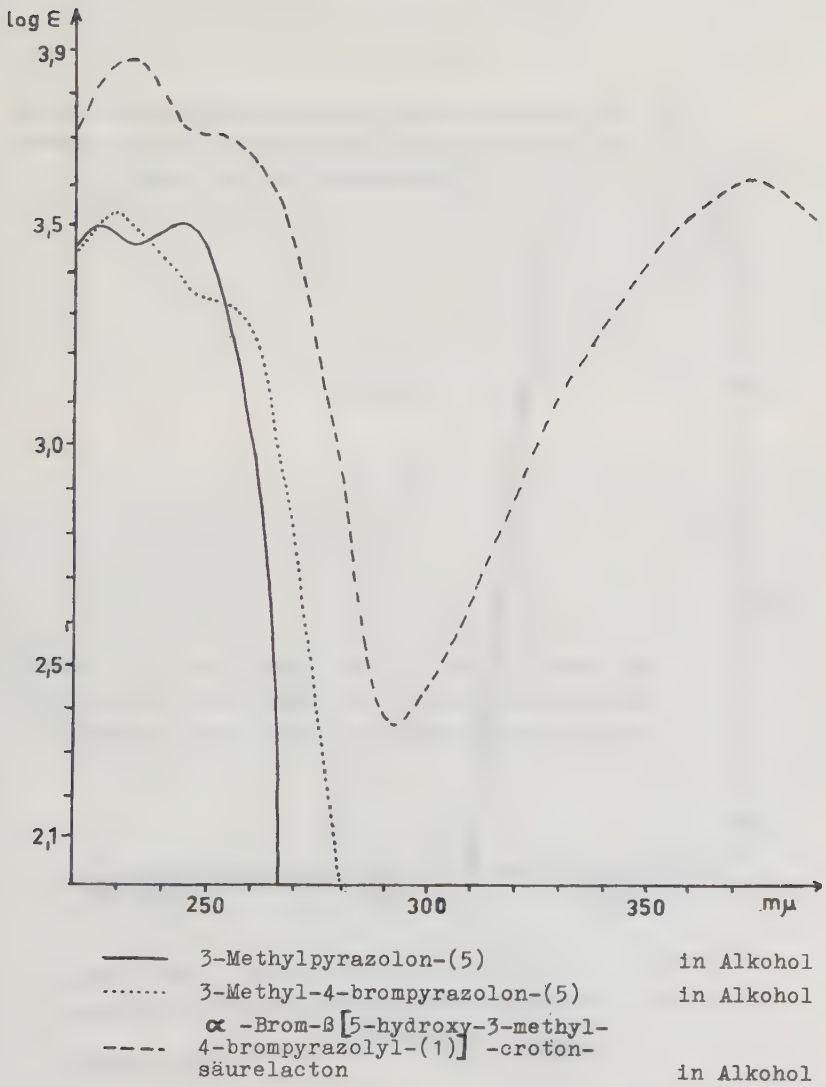
- 3.4-Dimethylpyrazolon-(5) in Alkohol
- - - 4-Methylpyrazolon-(5) in Alkohol
- ..... 5.5'-Dioxo-3.4.3'4'-tetramethyl-  
dipyrazolinyl-(1.4') in Alkohol
- ++++ 5.5'-Dioxo-4.4'-dimethyl-  
dipyrazolinyl-(1.4') in Alkohol

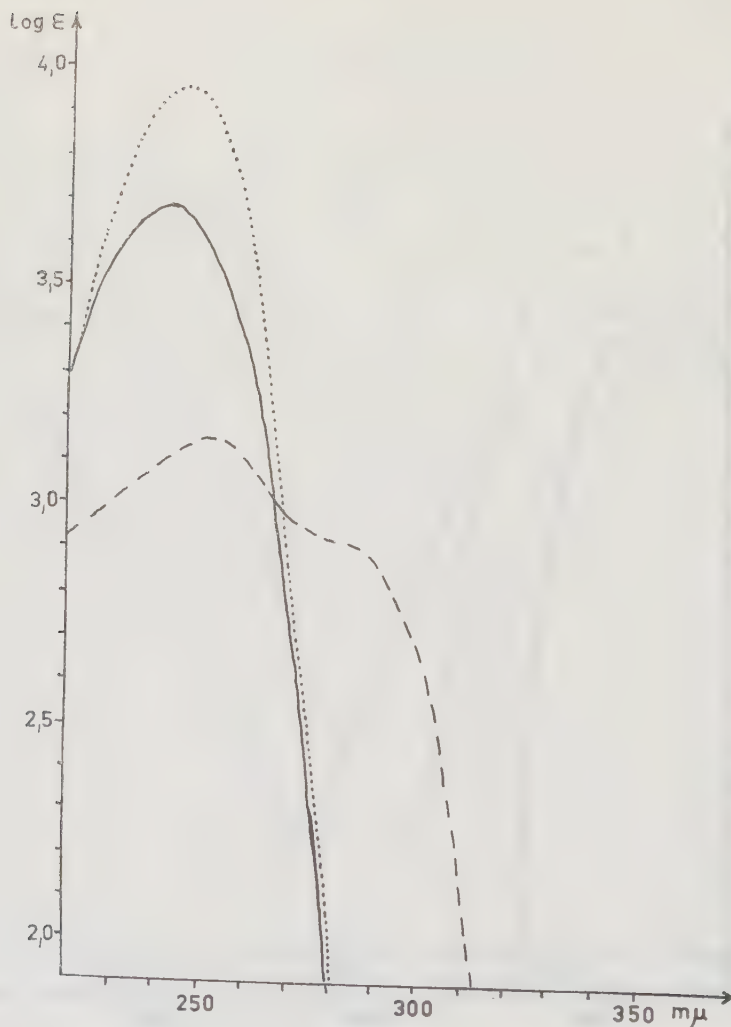


- $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -[5-hydroxy-3.4-dimethylpyrazolenyl-(4)]-crotonsäurelacton in Alkohol  
 - - - - Kaliumsalz der  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -[5-hydroxy-3.4-dimethylpyrazolenyl-(4)]-crotonsäure in 0,085n-KOH



- $\alpha$ -Methyl- $\beta$ [5-hydroxy-3.4-dimethylpyrazolyl-(1)]-croton-säurelacton in Alkohol
- - - Kaliumsalz der  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ [5-hydroxy-3.4-dimethylpyrazolyl-(1)]-crotonsäure in 0,085n-KOH



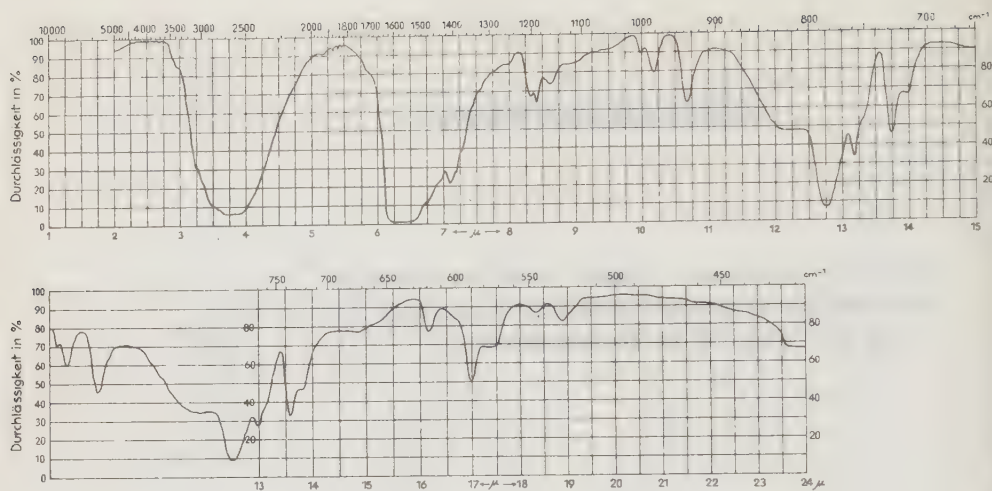


- 3.4.4-Trimethylpyrazolon-(5) in Alkohol  
- - - 1-Phenyl-3-methylpyrazolon-(5) in Alkohol  
..... 1-Acetyl-3.4-dimethylpyrazolon-(5) in Alkohol

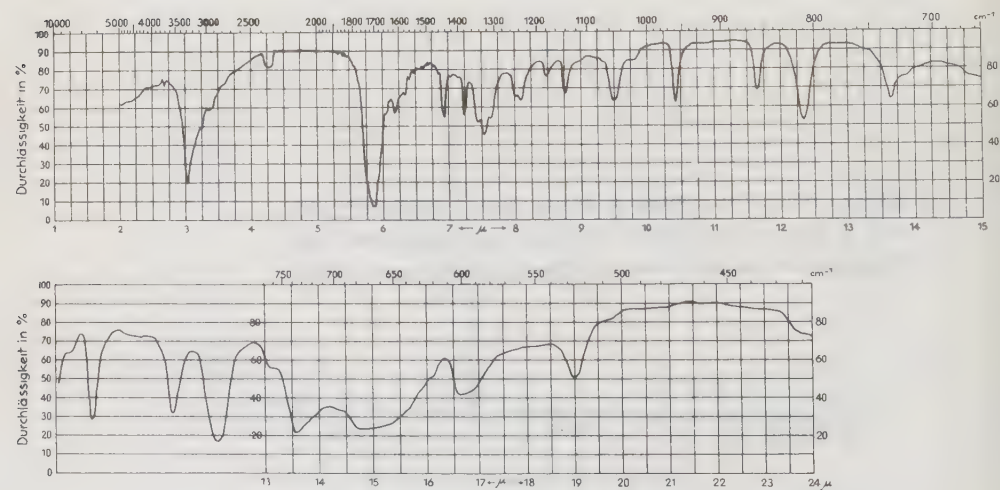
AUFNAHME DER IR-SPEKTREN \*)

Sämtliche Substanzen wurden im Leitz-Infrarot-Spektrographen als Kaliumbromid-Presslinge gemessen. (1 mg Substanz/150 mg Kaliumbromid).

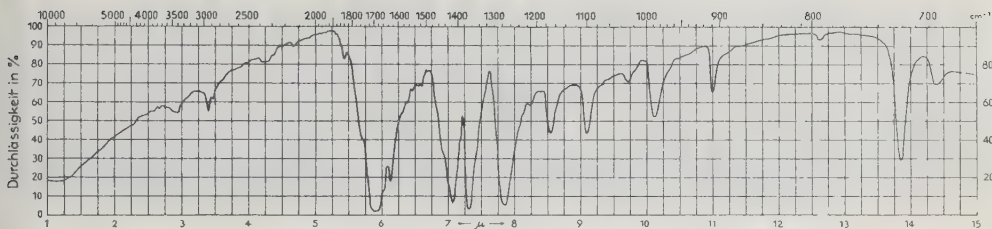
\*) Herrn Dr.I.Ugi, Frau W.Jira, Frl.I.Ziegler und Frl.L.Behringer danke ich für die Aufnahme und Diskussion sämtlicher IR-Spektren dieser Arbeit.



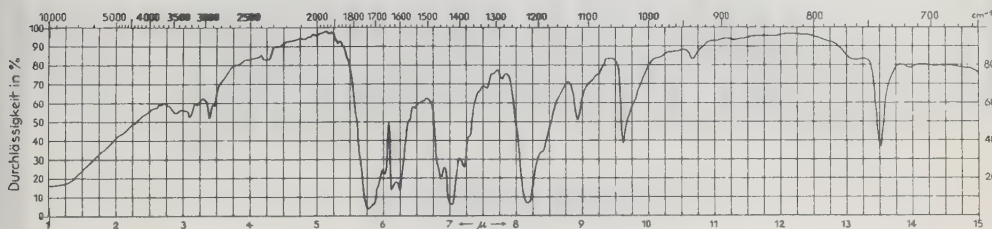
3,4-Dimethylpyrazolon-(5)



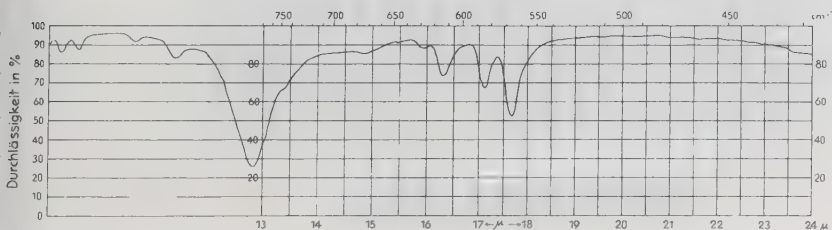
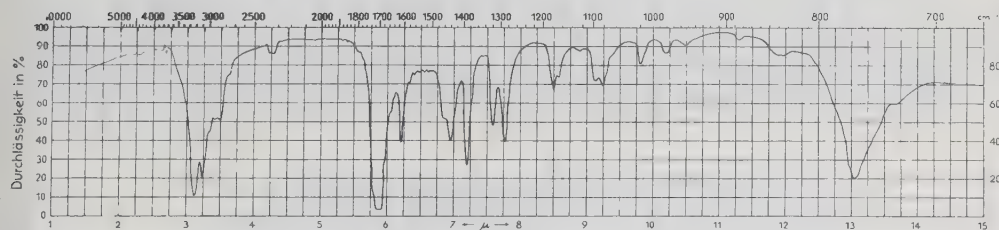
1-Brom-4-methylpyrazolon-(5)



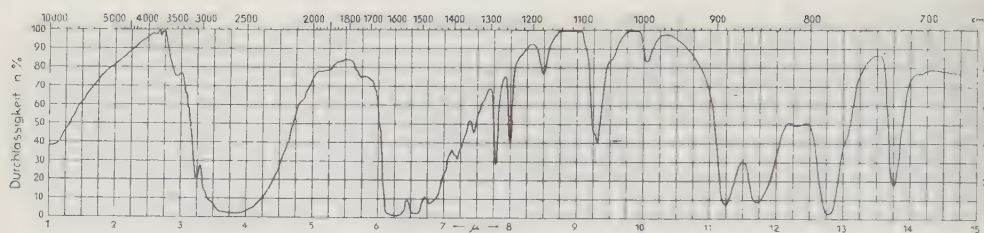
*$\alpha$ -Methyl- $\beta$ [5-hydroxy-3,4-dimethylpyrazol-4-yl]-crotonsäurelacton*



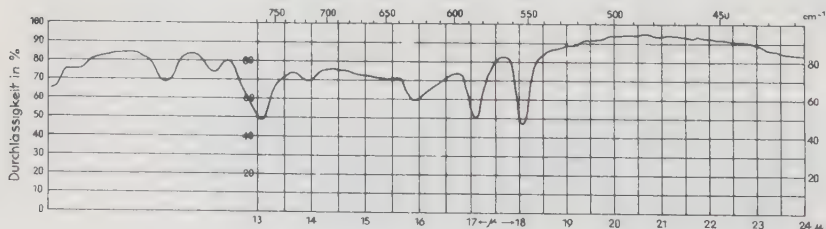
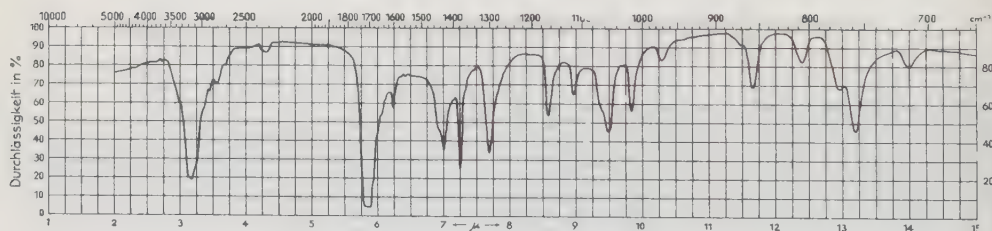
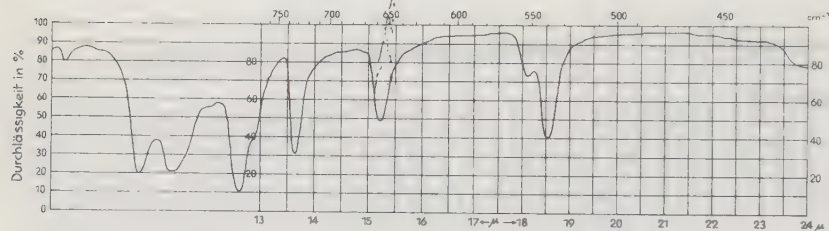
*$\alpha$ -Methyl- $\beta$ [5-hydroxy-3,4-dimethylpyrazol-1-yl]-crotonsäurelacton*



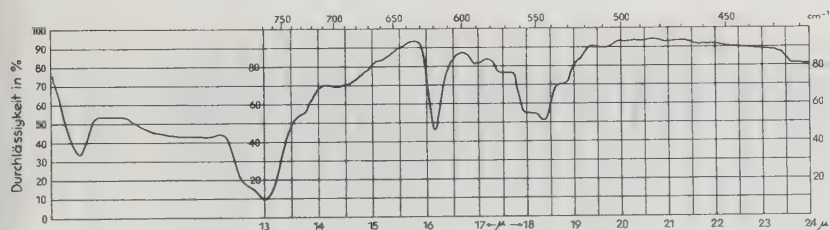
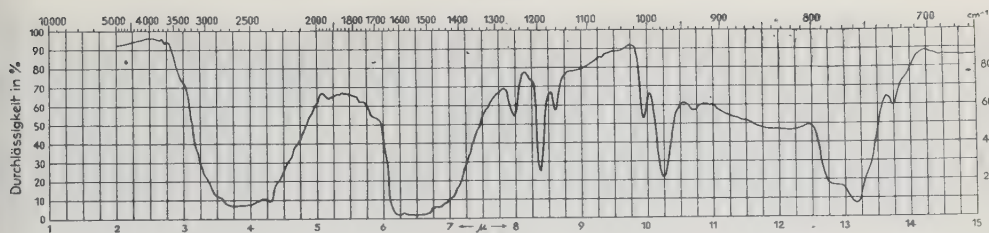
*5,5'-Dioxo-3,4,3'4'-tetramethyl-dipyrazol-1-yl*



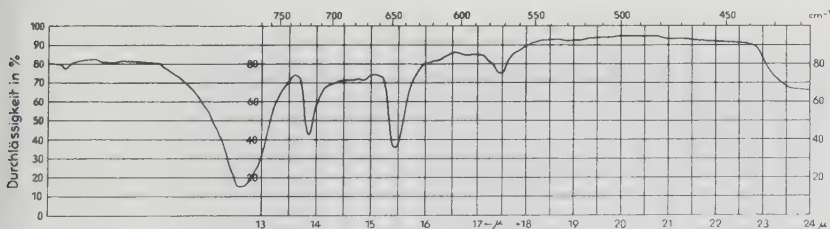
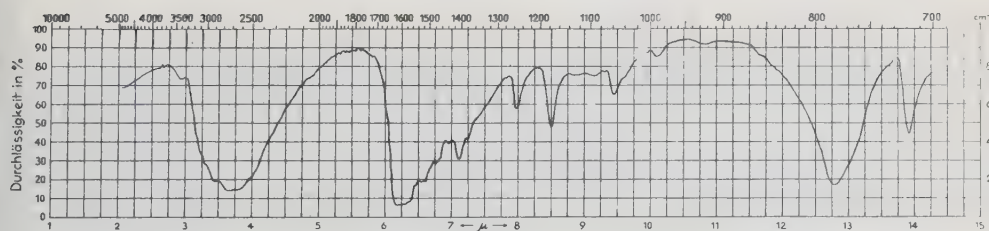
4-Methylpyrazol-5-one



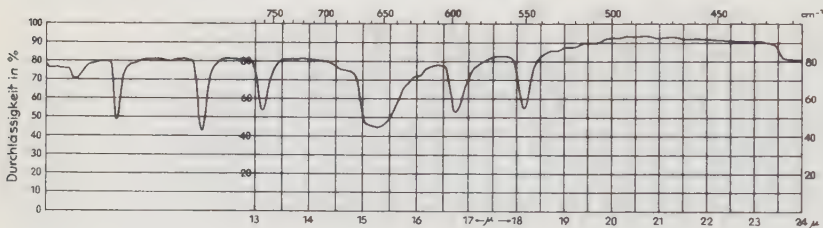
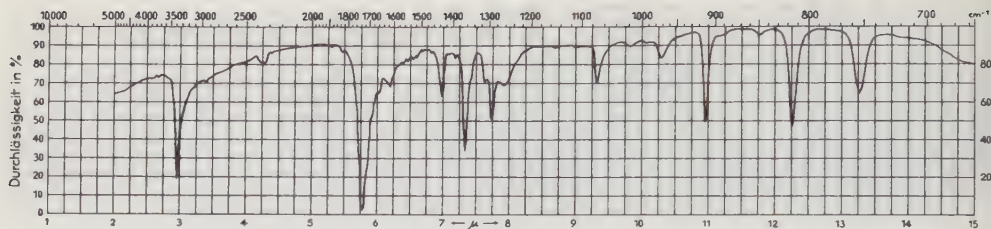
1-Brom-3,4-dimethylpyrazol-5-one



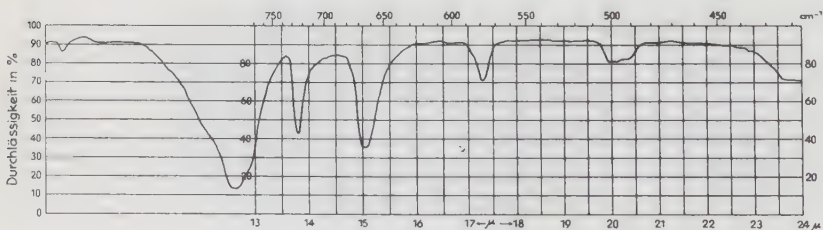
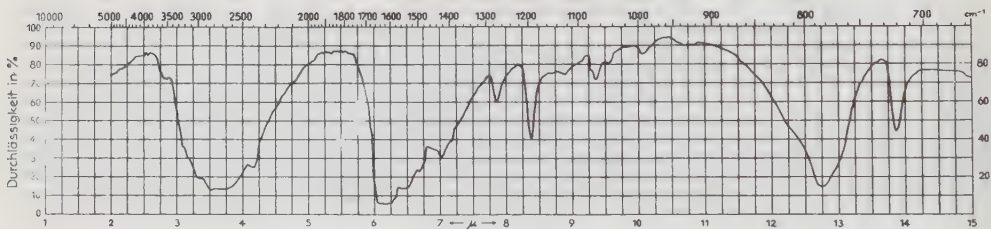
3-Methylpyrazolon-(5)



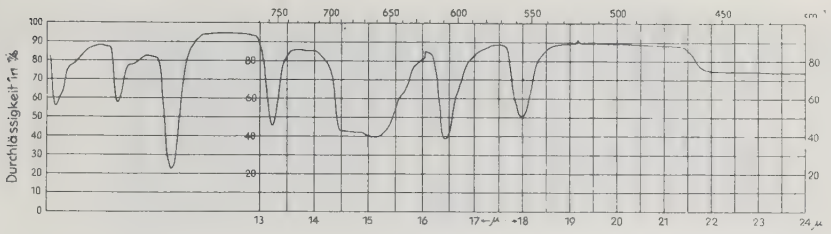
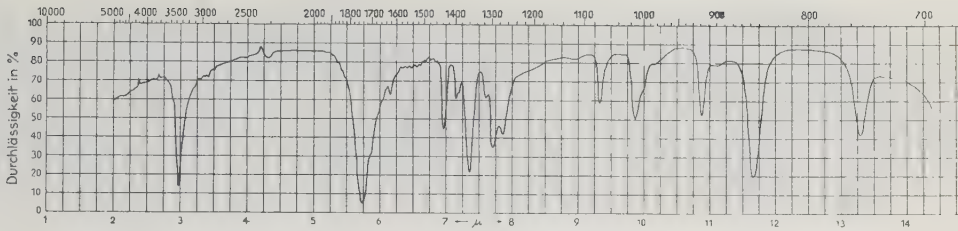
3-Methyl-4-bromopyrazolon-(5)



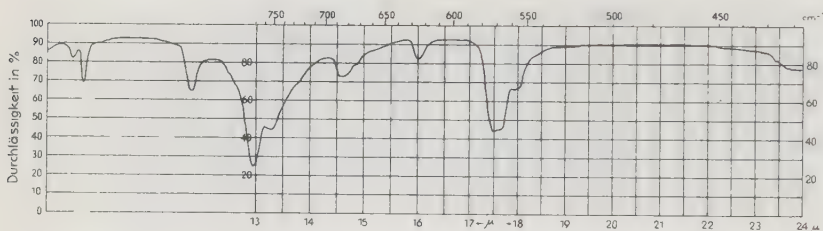
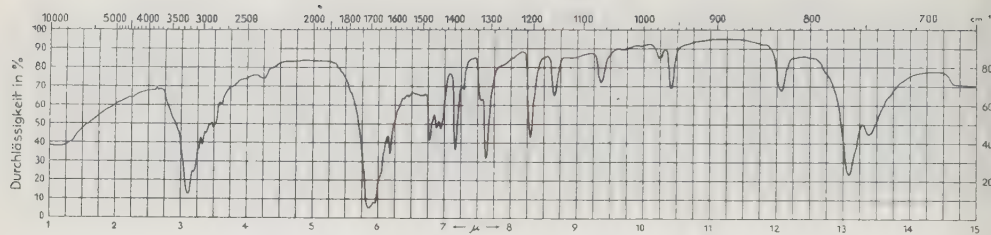
*1,4-Dibrom-3-methylpyrazolon-(5)*



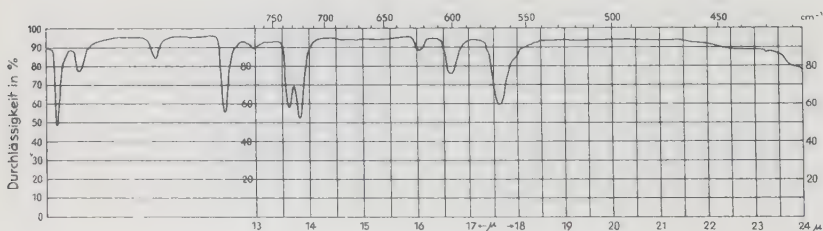
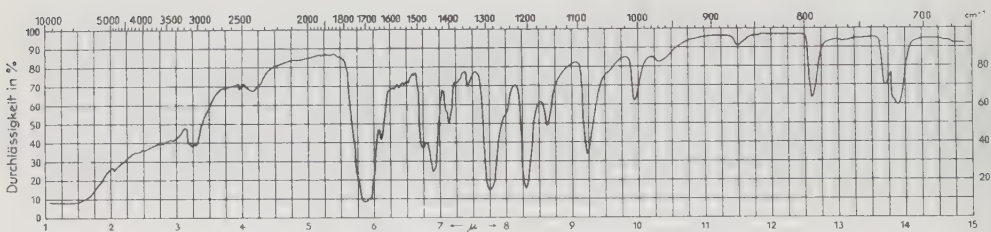
*3-Methyl-4-chloropyrazolon-(5)*



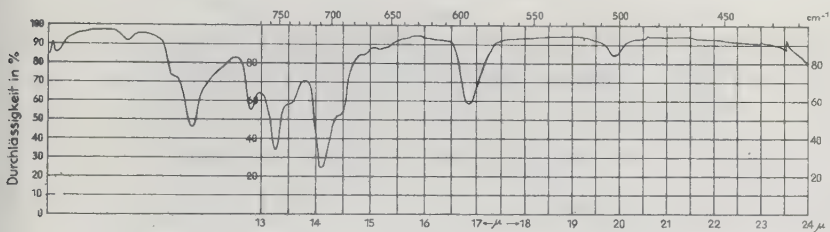
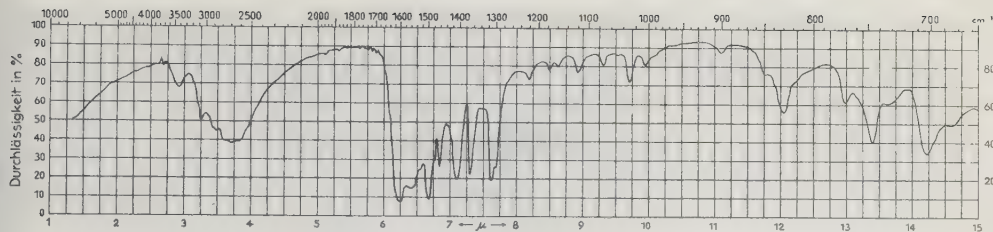
1,4-Dichlor-3-methylpyrazolon-(5)



3,4,4-Trimethylpyrazolon-(5)

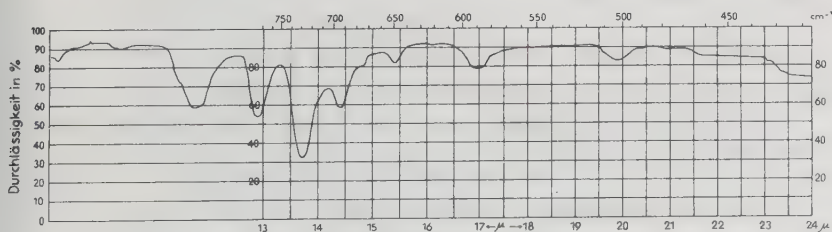
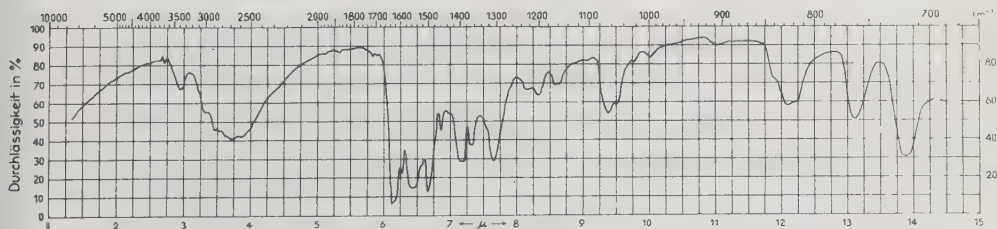


1-Brom-3,4,4-trimethylpyrazolon-(5)

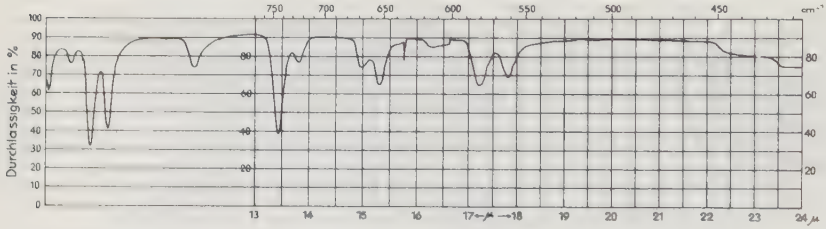
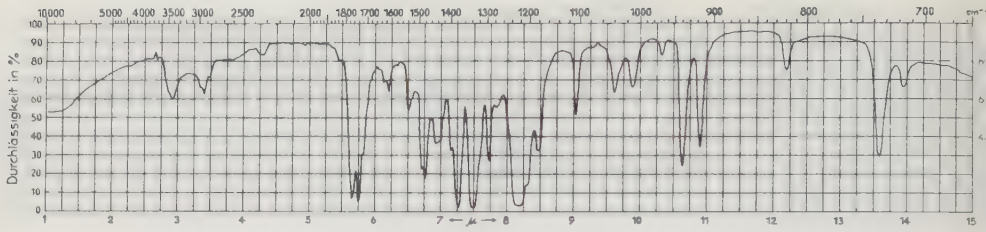


**1-Phenyl-3-methylpyrazolon-(5)**

(Literatur: L. Knorr B 16 2597)



**1-Phenyl-3-methyl-4-bromopyrazolon-(5)**



1-Acetyl-3,4-dimethylpyrazolon-(5)

LITERATURHINWEISE

- 1) R.Hüttel, H.Wagner und P.Jochum,  
Liebigs Ann.Chem. 593 179 (1955)
- 2) G.Welzel, Dissertation München 1955
- 3) L.Wolff und W.Schreiner,  
Ber.dtsch.chem.Ges. 41 550 (1908)
- 4) B.Sickenberger, Diplomarbeit München 1955
- 5) Fr.Fichter und H.de Montmollin,  
Helv.chim.Acta 5 256 (1922)
- 6) S.Veibel und G.Westöö, Acta chem.scand. 7 119 (1953)
- 7) G.Westöö, Acta chem.scand. 7 352 (1953)
- 8) F.Winans und R.Adkins, J.Am.chem.Soc. 55 4167 (1933)
- 9) A.Michaelis und A.Schäfer,  
Liebigs Ann.Chem. 407 234 (1915)
- 10) S.Searles jr. und W.R.Hine jr.,  
J.Am.chem.Soc. 79 3175 (1957)
- 11) H.J. Backer und W.Meyer,  
Recueil Trav.chim.Pays-Bas 45 82 (1926)
- 12) R.Hüttel, A.Authaler, unveröffentlicht
- 13) P.E.Verkaide und J.Dhont,  
Recueil Trav.chim.Pays-Bas 64 165 (1945)
- 14) W.Brügel, Einführung in die Ultrarotspektroskopie,  
Darmstadt 1954, S.285
- 15) H.Meyer, Monatshefte der Chemie 27 1088
- 16) H.Hennecka, Chemie der  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen,  
Springer-Verlag 1950
- 17) G.Westöö, Acta chem.scand. 7 352-354 (1953)
- 18) E.Muckermann, Ber.dtsch.chem.Ges. 42 3449 (1909)
- 19) L.Knorr, Ber.dtsch.chem.Ges. 17 2041 (1909)
- 20) H.Hennecka, Chemie der  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen,  
Springer-Verlag 1950, S.338
- 21) Elderfield, Heterocyclic Compounds, Vol. 5 137
- 22) J.K.Brown und N.Sheppard,  
Trans.Faraday Soc. 50 535, 1164 (1954)
- 23) L.Knorr, Liebigs Ann.Chem. 238 175/218;  
Ber.dtsch.chem.Ges. 25 766
- 24) L.Knorr, Liebigs Ann.Chem. 238 147 ff.
- 25) L.Wolff und W.Schreiner, Ber.dtsch.chem.Ges. 41 551, 556



## LEBENS LAUF

Als zweites Kind des Prokuristen Johann Baptist Wagner und dessen Ehefrau Maria, geborene Niederlechner, wurde ich am 15. Juli 1928 in München geboren.

Nach vierjährigem Besuch der Volksschule trat ich im Jahre 1939 in das humanistische Maximiliansgymnasium in München ein. Anfang 1943 kam ich nach Straßburg, wo ich bis Dezember 1943 das humanistische Jakob-Sturm-Gymnasium besuchte. Durch Einberufung zur Wehrmacht im Januar 1944 und durch kurze amerikanische Gefangenschaft wurde meine Schulzeit bis Ende 1945 unterbrochen. Im Januar 1946 trat ich abermals in das Maximiliansgymnasium in München ein, wo ich im Juli 1948 das Abitur ablegte.

Das Chemiestudium begann ich im November 1948 an der Technischen Hochschule in München und wechselte nach dem zweiten Semester auf die Universität München über, wo ich im Mai 1953 die Diplomchemiker-Vorprüfung und im September 1955 die Diplomchemiker-Hauptprüfung ablegte.

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie der Universität München im Oktober 1955 als Diplomarbeit begonnen und im September 1957 als Dissertation abgeschlossen.





